



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA

**APLICAÇÃO DE ENSAIOS DE COLUNA NO ESTUDO DA INTERAÇÃO DE
ZINCO, CÁDMIO E COBRE COM LATOSSOLOS E ARGISSOLO DE UMA
TOPOSSEQUÊNCIA EM PETRÓPOLIS – RJ**

Raphael Pietzsch

Orientadores:

Prof^a. Dr^a. Helena Polivanov

Prof. MSc. Antônio Soares da Silva

Rio de Janeiro

Abril de 2005

APLICAÇÃO DE ENSAIOS DE COLUNA NO ESTUDO DA INTERAÇÃO DE ZINCO,
CÁDMIO E COBRE COM LATOSSOLOS E ARGISSOLO DE UMA TOPOSSEQUÊNCIA
EM PETRÓPOLIS – RJ

Raphael Pietzsch

Monografia submetida ao curso de graduação em Geologia da Universidade Federal do
Rio de Janeiro – UFRJ, como requisito obrigatório da disciplina Estágio de Campo IV.

Área de Concentração: Geologia de Engenharia e Ambiental.

Orientadores: Prof.^a Dr.^a Helena Polivanov, Prof. MSc. Antônio Soares da Silva.

Aprovada por:

Prof.^a Dr.^a Helena Polivanov

Prof. MSc. Antônio Soares da Silva

Prof. Dr. Tácio Mauro Pereira de Campos

Prof. Dr. Emílio Velloso Barroso

Rio de Janeiro

2005

Ficha Catalográfica

Pietzsch, Raphael.

Aplicação de ensaios de coluna no estudo da interação de zinco, cádmio e cobre com latossolos e argissolo de uma topossequência em Petrópolis – RJ / Raphael Pietzsch – Rio de Janeiro: UFRJ, Instituto de Geociências, 2005.

xii, 69 f. 27,9 cm: il.

Monografia (Graduação em Geologia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de Geociências – IGEO, 2005.

Orientadores: Helena Polivanov, Antônio Soares da Silva.

1. Geologia – Monografias. 2. Contaminação de Solos. 3. Metais Pesados. 4. Geologia Ambiental. I. Polivanov, Helena. II Silva, Antônio Soares da. III. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Geociências. IV. Título.

“Aquele que conhece os outros é sábio
Aquele que conhece a si mesmo é iluminado
Aquele que vence os outros é forte
Aquele que vence a si mesmo é poderoso
Aquele que conhece a alegria é rico
Aquele que conserva o seu caminho tem vontade
Seja humilde, e permanecerás íntegro
Curva-te, e permanecerás ereto
Esvazia-te, e permanecerás repleto
Gasta-te, e permanecerás novo
O sábio não se exhibe, e por isso brilha
Ele não se faz notar, e por isso é notado
Ele não se elogia, e por isso tem mérito
E, porque não está competindo, ninguém no mundo pode competir com ele”.

Lao Tsé (Tao Te Ching)

Ao meu pai, *in memoriam*,
e à minha mãe, por sua enorme
dedicação e por me mostrarem
os possíveis caminhos a percorrer.

Agradecimentos

À Prof. Dra. Helena Polivanov pelas sugestões, esclarecimentos e orientação durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Tácio de Campos, por gentilmente ceder o equipamento e o espaço do Laboratório de Geotecnia da Puc-Rio para a realização dos ensaios de coluna.

Ao Doutorando Antônio Soares da Silva pelo apoio na parte de campo e pela contribuição com importantes informações para este trabalho.

Aos funcionários do Laboratório de Geotecnia da Puc-Rio, Engenheiro William e os técnicos Amaury, Josué e José, por todo o auxílio prestado.

À amiga Renata Alamino, a Reka, pela inestimável ajuda na parte laboratorial, na absorção atômica e por compartilhar dos momentos de dificuldade durante a conclusão deste trabalho.

Aos amigos André Rodrigues, Carolina Carpio, Leandro dos Santos e Vitor Hugo pelo estímulo e auxílio prestados.

Aos amigos Diogo Mattoso, Erick Tomaz, Henrique Vianna, Mário Trotta, Max Vasconcelos e Ricardo Gallart, pela amizade e companheirismo durante toda essa longa caminhada.

Resumo

A contaminação de solos é um fator que merece destacada atenção atualmente, já que a interferência do homem sobre o ambiente, de diversas formas, contribui cada vez mais intensamente no que tange a quantidade e dispersão de poluentes neste meio.

Este trabalho tem como objetivo avaliar a mobilidade de metais pesados (no caso, Zn, Cu e Cd) contidos em fertilizantes NPK e superfosfato no perfil de solos latossólicos e argissolos (horizontes A e B), situados em uma encosta na Fazenda Marambaia, na localidade de Correias, em Petrópolis.

Para tal fim, buscou-se aplicar a metodologia dos ensaios de coluna, os quais permitem a medição dos parâmetros de transporte que descrevem a migração de espécies químicas através de um meio poroso, em condições controladas de laboratório. Nestes ensaios, foram utilizadas soluções preparadas com os três metais mencionados acima, em concentrações que representassem a quantidade desses elementos presentes nos fertilizantes e aplicados na área de estudo.

Após estes ensaios, as amostras do material efluente foram levadas à análise de espectrometria de absorção atômica pelo método da chama (FAAS), para a determinação da presença dos metais nos mesmos.

Os resultados do estudo levam à conclusão de que os metais permanecem essencialmente retidos no solo e, visto que esse último está sujeito a um intenso processo erosivo, conclui-se também que os metais são carregados juntamente com o solo, podendo assim estar contaminando as águas de rios da região.

Lista de figuras

- Figura 2.1 – Localização do município de Petrópolis. Fonte: Mapas do Rio de Janeiro – IBGE, 1975 e CIDE – Centro de Informações e Dados do Rio de Janeiro, 1994. 4
- Figura 2.2 – Panorama da área de estudo. 8
- Figura 4.1 – Fatores que influenciam a circulação do fluido através do meio poroso. Adaptado de Fetter (2001). 18
- Figura 4.2 – Efeito da dispersão. a) esquema de fluxo unidimensional em uma amostra de solo; b) distribuição da concentração no instante inicial; c) distribuição da concentração em um instante t_1 ; d) idem em um instante $t_2 > t_1$; e) curvas de distribuição da concentração em função da distância nos instantes $t = 0, t_1$ e t_2 . Fonte: Borges (1996). 21
- Figura 4.3 – Representação esquemática da adsorção, absorção e precipitação de Zn na superfície de um óxido de ferro. Todos os três processos são descritos pelo termo geral sorção. Adaptado de Koretsky (2000). 25
- Figura 4.4 – Isoterma linear. 30
- Figura 4.5 – Isoterma de Freundlich. a) Em escala normal e b) linearizada. 31
- Figura 4.6 – Isoterma de Langmuir. a) Normal e b) linearizada. 33
- Figura 5.1 – A) abertura de trincheira e B) coleta de amostra no campo. 34
- Figura 5.2 – Difratoograma de raios-X (valores de d em Å). Fração argila natural – N; desferrificada – DCB; saturada com magnésio – Mg; saturada com potássio – K; saturada com Mg e etileno glicol – Mg-EG; saturada com K e aquecida a 550° C. Amostra de solo do ponto 1, horizonte B. (K): caulinita; (G): gibbsita; (Gt): goethita. Fonte: Silva (1997). 39
- Figura 5.3 – Difratoograma de raios-X (valores de d em Å). Fração argila natural – N; desferrificada – DCB; saturada com magnésio – Mg; saturada com potássio – K; saturada com Mg e etileno glicol – Mg-EG; saturada com K e aquecida a 550° C. Amostra de solo do ponto 2, horizonte B. (I): ilita; (K): caulinita; (G): gibbsita; (Gt): goethita. Fonte: Silva (1997). 39
- Figura 5.4 – Difratoograma de raios-X (valores de d em Å). Fração argila natural – N; desferrificada – DCB; saturada com magnésio – Mg; saturada com potássio – K; saturada com Mg e etileno glicol – Mg-EG; saturada com K e aquecida a 550° C. Amostra de solo do ponto 3, horizonte B. (I): ilita; (K): caulinita; (G): gibbsita. Fonte: Silva (1997). 41
-

Figura 5.5 – Difratoograma de raios-X (valores de d em Å). Fração argila natural – N; desferrificada – DCB; saturada com magnésio – Mg; saturada com potássio – K; saturada com Mg e etileno glicol – Mg-EG; saturada com K e aquecida a 550° C. Amostra de solo do ponto 4, horizonte B. (I): illita; (K): caulinita; (G): gibbsita. Fonte: Silva (1997). 42

Figura 5.6 – O frasco de Mariotte. Consiste de um tubo A imerso dentro do líquido contido no recipiente B, o qual possui duas saídas S em sua base, munidas cada uma de uma válvula C. O aparato mantém uma carga constante delimitada a partir da base do tubo contido em seu interior. 45

Figura 5.7 – Representação esquemática do ensaio de coluna. 46

Figura 5.8 – Material do permeâmetro. A partir do topo à esquerda e em sentido horário: disco perfurado de acrílico, coluna de acrílico, base e topo do permeâmetro. 46

Figura 6.1 – Saturação dos solos com água destilada. 51

Figura 6.2 – Coleta dos efluentes, com fluxo descendente. 51

Figura 6.3 – Instrumento de absorção atômica. 52

Figura 7.1 – Saturação das colunas com H₂O destilada – Volume percolado X Tempo. Coluna 1. 55

Figura 7.2 – Saturação das colunas com H₂O destilada – Volume percolado X Tempo. Coluna 2. 56

Figura 7.3 – Saturação das colunas com H₂O destilada – Volume percolado X Tempo. Coluna 3. 56

Figura 7.4 – Ajuste dos dados experimentais com o modelo linearizado de Langmuir para o Cu, em todas as amostras. 59

Figura 7.5 – Ajuste dos dados experimentais com o modelo linearizado de Langmuir para o Cd, nas amostras P1-HA, P3-HA, P3-HB e P4-HA. 60

Figura 7.6 – Ajuste dos dados experimentais com o modelo de isoterma linear para o Cd, nas amostras P1-HB, P4-HB. 60

Figura 7.7 – Ajuste dos dados experimentais com o modelo linearizado de Langmuir para o Zn, nas amostras P1-HA, P1-HB, P2-HA e P2-HB. 62

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Nomenclatura atual e antiga de solos.	10
Tabela 3.1 – Conteúdo de vários elementos em solos (adaptado de Lindsay, 1979. <i>In</i> : USEPA, 1992).	12
Tabela 5.1 – Granulometria.	36
Tabela 5.2 – Capacidade de Troca Catiônica (CTC) de alguns argilominerais. Adaptado de Faure (1998).	37
Tabela 5.3 – Características físico-químicas dos solos.	44
Tabela 5.4 – Concentrações iniciais de Cd, Cu e Zn nos solos estudados.	45
Tabela 6.1 – Recomendações de adubação da Fz. Marambaia.	47
Tabela 6.2 – Concentrações detectadas dos metais presentes nos fertilizantes aplicados na área de estudo.	48
Tabela 6.3 – Características iniciais das soluções utilizadas.	48
Tabela 7.1 – Colunas e as amostras de solo correspondentes.	54
Tabela 7.2 – Atributos físicos dos solos estudados.	55
Tabela 7.3 – Vazão dos solos.	57
Tabela 7.4 – Condutividade Hidráulica dos solos.	57

Sumário

Lista de figuras	vii
Lista de tabelas	ix
1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Considerações gerais	1
1.2 – Conteúdo do trabalho	2
1.3 – Objetivo	3
2 – A ÁREA DE ESTUDO	4
2.1 – Localização	4
2.2 – Clima	5
2.3 – Geomorfologia	5
2.4 – Geologia Regional	6
2.4.1 – Geologia local	7
2.5 – Descrição da vertente	8
2.6 – Caracterização pedológica	9
2.6.1 – Latossolos	9
2.6.2 – Argissolos	9
2.6.3 – Correlação entre a nomenclatura antiga e a atual	10
3 – METAIS ESTUDADOS	11
3.1 – Introdução	11
3.2 – Origem e dispersão dos metais nos solos	11
3.3 – Características gerais dos metais estudados	13
3.3.1 – Zinco	13
3.3.2 – Cádmio	13
3.3.3 – Cobre	15

4 – MECANISMOS DE TRANSPORTE DE MASSA E DE INTERAÇÃO ENTRE AS FASES DO SOLO	16
4.1 – Introdução	16
4.2 – Processo Físicos de transporte	16
4.2.1 – Fluxo Advectivo	16
4.2.2 – Dispersão Mecânica	17
4.2.3 – Difusão Molecular	19
4.2.4 – Dispersão Hidrodinâmica	20
4.3 – Mecanismos de Interação entre as Fases Líquida e Sólida nos Solos	22
4.3.1 – Sorção nos Solos	23
4.3.1.1 – Adsorção	23
4.3.1.2 – Precipitação	24
4.3.1.3 – Absorção	24
4.3.1.4 – Reações de troca iônica	25
4.3.2 – Competição de Cátions	26
4.3.3 – Complexação	26
4.3.4 – Volatilização	27
4.3.5 – Decaimento radioativo	27
4.3.6 – Biodegradação	28
4.4 – Fatores que Afetam Reações de Sorção e Complexação	28
4.4.1 – Efeito do pH	28
4.4.2 – Efeitos da Oxidação-redução	29
4.5 – Isotermas de Sorção	29
4.5.1 – Isoterma Linear	29
4.5.2 – Isoterma de Freundlich	31
4.5.3 – Isoterma de Langmuir	32
 5 –MATERIAIS E MÉTODOS	 34
5.1 – Coleta das amostras	34
5.2 – Características dos solos estudados	35
5.2.1 – Granulometria	35
5.2.2 – Mineralogia da fração argila	36
5.2.3 – Características físico-químicas	42
5.3 – Equipamento para os ensaios de coluna	45

6 – ENSAIO DE COLUNA	47
6.1 – Introdução	47
6.2 – A solução utilizada e análises químicas	47
6.3 – Parâmetro para o preparo das soluções contaminantes	49
6.3.1 – Fertilizantes de nutrientes primários	49
6.4 – Procedimentos do ensaio	50
7 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
7.1 – Propriedades físicas dos solos e ensaios de coluna	54
7.2 – Análise e interpretação do material efluente	57
8 – CONCLUSÕES	63
9 – REFERÊNCIAS	65
ANEXO 1	I
ANEXO 2	III
a) Modelos gráficos linearizados descartados	III
b) Planilhas geradas para a preparação dos modelos de isothermas	XXI

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Considerações gerais

Os solos são um dos elementos chave para todos os ecossistemas terrestres. Eles fornecem o ambiente nutritivo para a vida dos vegetais e são de importância fundamental para a degradação e transferência de biomassa. Com isto exposto, é de se esperar que a dispersão de poluentes neste meio represente um sério problema ecológico.

Assim, o estudo da contaminação de solos, a fim de se compreender a dinâmica envolvendo este fator, muitas vezes resultante de atividades antropogênicas, e sempre de caráter indesejável, torna-se extremamente necessário. Um ponto positivo neste sentido é que nos últimos anos muitos autores têm abordado diferentes aspectos da poluição no sistema solo, avaliando tipos distintos de contaminantes, orgânicos, inorgânicos radioativos, entre outros, e os diversos mecanismos de interação entre estes e o primeiro, além de pesquisar novas formas de se reverter, remediar ou até mesmo prevenir quadros críticos de contaminação. Tanto no exterior como no Brasil, muitos trabalhos vêm contribuir para o nosso conhecimento relacionado a este tema.

Entretanto, de modo algum se pode considerar como suficiente este atual nível de conhecimento, já que o sistema mencionado, apenas na melhor das hipóteses pode ser classificado como fechado, interagindo na maioria das vezes de forma complexa com as vizinhanças que o cercam. Algumas formas de interação, se isoladas podem ser compreendidas de modo mais claro, mas juntas tornam-se diversas variáveis complicadoras da análise. A modo de ilustração, podem ser citados alguns exemplos, como a relação entre as águas subterrâneas e as águas superficiais, aquelas podendo tanto alimentar como ser alimentadas por um rio; a fonte poluidora, que pode ser contínua ou não; a própria composição do poluente, o que por si só pode inviabilizar muitos métodos de tratamento; as características do solo em questão; etc.

Enfim, como se pode deduzir, estudos deste tipo nunca se tornarão desnecessários, principalmente considerando o crescente número da população mundial e o subsequente crescimento da quantidade de resíduos os mais diversos despejados por esta população.

Metais pesados, em particular, constituem uma ameaça não apenas para plantas e animais, mas também para os seres humanos, em razão de sua toxicidade e de não

serem biodegradáveis (Martin-Garin *et al.*, 2002). Mesmo que os níveis de metais pesados nos solos não alcancem valores alarmantes, deve-se levar em consideração que tais elementos podem permanecer sob uma forma potencialmente disponível, como no caso do cádmio, cuja meia-vida estimada neste ambiente varia entre 15 e 1100 anos (Oliveira, 2003).

No presente trabalho, focalizou-se a contaminação em latossolos e argissolos por Zn, Cd e Cu, presentes em baixas concentrações em fertilizantes. A presença de alguns desses metais é tóxica, mesmo em pequenas quantidades, e seu acúmulo em águas ou solos faz aumentar o seu potencial tóxico.

1.2 – Conteúdo do trabalho

A estrutura do trabalho está organizada em oito capítulos, desde sua introdução, expondo seus objetivos, seguida de um desenvolvimento em que são discutidas as principais questões teóricas que suportam os procedimentos analíticos e experimentais envolvidos no estudo e o levantamento de dados já existentes na bibliografia sobre o material estudado. Continua avançando através da discussão da técnica experimental empregada e apresentação dos resultados até chegar às conclusões finais.

O capítulo 1 se resume à introdução do trabalho, situando a importância dessa pesquisa e seu objetivo.

O capítulo 2 trata da descrição da área de estudo, quanto à geologia e geomorfologia, clima e pedologia, baseada em diversos trabalhos anteriores.

No capítulo 3 são discutidas algumas definições sobre metais, seguindo de um comentário breve sobre importantes características dos elementos utilizados neste estudo, como sua relação com a saúde humana e comportamento comumente relatado em solos ou em solução.

A seguir, no capítulo 4 são descritos importantes processos físicos de transporte de contaminantes em meio poroso, bem como os mecanismos de interação química entre as fases sólida e líquida do solo.

O capítulo 5 apresenta os materiais e métodos empregados, iniciando na etapa de coleta das amostras no campo, até o levantamento de dados bibliográficos já existentes, referentes aos solos estudados.

O capítulo 6 aborda o procedimento experimental, a parte central desse trabalho, onde se discutem a teoria envolvida, a escolha dos parâmetros utilizados e as técnicas aplicadas.

No capítulo 7, são comentados os resultados experimentais e das análises realizadas na etapa anterior e discutidas as implicações que esses dados podem representar.

Finalmente, o capítulo 8 trata das conclusões alcançadas ao longo desse estudo, associando-as à dados disponíveis de um trabalho realizado recentemente na mesma área estudada.

1.3 – Objetivo

O objetivo do presente trabalho é avaliar a mobilidade de metais pesados (no caso, Zn, Cu e Cd) contidos em fertilizantes NPK e superfosfato no perfil de solos latossólicos e argissolos, situados em uma encosta na Fazenda Marambaia, na localidade de Correias, em Petrópolis. Outrossim, pretende-se determinar a que ponto podem os horizontes A e B dos solos em questão interagir com os elementos supracitados.

Como metas para atingir o objetivo exposto, tem-se:

- a caracterização pedológica da encosta;
- a caracterização física dos solos da encosta;
- a caracterização química e mineralógica destes solos;
- a caracterização dos contaminantes;
- modelagem experimental realizando ensaios de coluna.

2 – A ÁREA DE ESTUDO

2.1 – Localização

O município de Petrópolis possui 5 distritos: cidade de Petrópolis, Cascatinha, Itaipava, Pedro do Rio e Posse. Sua população é de 286.000 habitantes. A cidade (1º distrito) está situada a 809 m de altitude, na Serra da Estrela, denominação local da Serra do Mar (www.petropolis.rj.gov.br). A principal via de acesso à cidade é a BR – 040, Rio-Juiz de Fora, com pista dupla de rolamento, servindo ao uso daqueles que buscam as zonas turísticas da região Serrana ou dos que se dirigem para o interior do país, basicamente Belo Horizonte e Brasília.

A área de estudo em questão, está situada na Fazenda Marambaia, a 22° 27' de latitude sul e 43° 08' de longitude oeste, na localidade de Correias, distrito de Cascatinha, em Petrópolis (Silva, 1997).

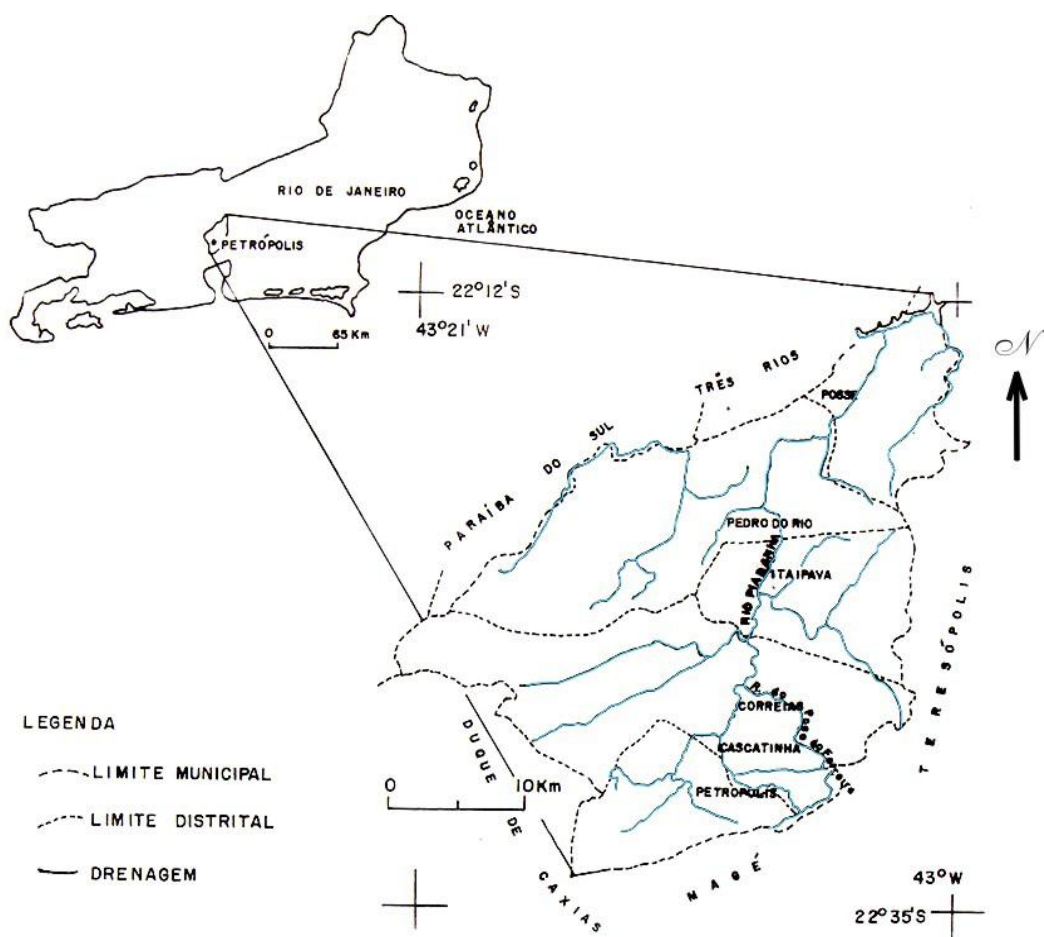


Figura 2.1 – Localização do município de Petrópolis. Fonte: Mapas do Rio de Janeiro – IBGE, 1975 e CIDE – Centro de Informações e Dados do Rio de Janeiro, 1994.

2.2 – Clima

Os traços essenciais do clima da zona serrana são a abundância das precipitações, mesmo nos meses de inverno, e a atenuação da temperatura pela altitude.

O clima sempre úmido predomina ao longo do vale do rio Piabinha, em Petrópolis, passando gradualmente para o tipo de inverno seco. O tipo sempre úmido parece não se estender senão até Cascatinha, ou menos. Correias já se caracteriza por seus invernos mais secos e sua menor pluviosidade (Bernardes, 1952. *In*: Silva, 1997).

Nimer (1972, *in*: Silva, 1997) define a região como sendo de clima mesotérmico brando. Segundo o autor, este clima aparece na Serra do Mar, nas cotas altimétricas acima dos 700 metros. Tal clima caracteriza-se por apresentar verão brando, tendo o mês mais quente temperatura média entre 18 e 20° C. Em relação ao inverno, este apresenta, ao menos, um mês com temperatura média inferior a 15° C, porém nunca abaixo de 10° C.

O clima superúmido, característico das escarpas da Serra do Mar, em que não ocorre estação seca, ou no máximo uma estação subseca, e o clima úmido, o qual se caracteriza por apresentar um a dois meses de seca, são diferenciados por Nimer (1972, *in*: Silva, 1997) dentro do clima mesotérmico brando.

2.3 – Geomorfologia

A área de estudo está situada no Domínio Serrano, o qual se caracteriza pelo relevo acentuado, de paredões escarpados, descobertos e de formas arredondadas, com cotas médias acima dos mil metros. Na região predominam montanhas assimétricas com escarpas abruptas, de contornos sinuosos, onde uma série de pontas em formas de “caninos” ou “pães de açúcar” se orientam obliquamente à direção do escarpamento geral de direção NE-SW (Penha *et al.*, 1981).

Esse escarpamento é drenado pelas principais bacias de drenagem que desembocam na Baía de Guanabara, tais como as bacias dos rios Iguaçu-Tinguá, Estrela-Saracuruna-Inhomirim, Suruí, Santo Aleixo e Macacu-Guapiaçu-Guapimirim (Dantas, 2000).

Na abordagem de Penha *et al.* (1981) a Serra dos Órgãos é um pequeno *horst* estruturado num grande bloco falhado, adernado para o norte e limitado por falhas adaptadas à rede de fraturas de direção NNE-SSW.

Nos arredores da Pedra do Açú e da Pedra do Sino ocorre um nivelamento de cumeadas e de topos arredondados, caracterizado pela presença de uma mesa alta, bastante regular e subhorizontal. Nessas imediações, ocorrem ainda, ravinamentos e vales de encostas suaves, suspensos acima dos grandes vales vizinhos, onde geralmente ocorrem campos de matacões com a presença de *boulders* gigantescos de granito (Penha *et al.*, 1981). Esse planalto elevado, alçado a mais de 2.000m de altitude, contrasta com o relevo extremamente acidentado das escarpas serranas (Dantas, 2000).

2.4 – Geologia Regional

A área de estudo está localizada na região compreendida, geologicamente, pela suíte Serra dos Órgãos. Esta suíte se trata de o maior batólito granítico exposto no estado, apresentando uma forma extremamente alongada, com 140 km de comprimento por 20 km de largura média. O batólito é envolvido nas bordas W e S pelos ortognaisses do Complexo Rio Negro, no qual é intrusivo, e na borda norte pelo Leucogranito Gnaiss Serra do Paquequer. Na porção nordeste é intrusivo nos paragneisses do Complexo Paraíba do Sul (CPRM, 2001). Penha *et al.* (1981) já haviam sugerido, com base em evidências de campo, este caráter intrusivo para o batólito Serra dos Órgãos.

Em um trabalho realizado pela CPRM (2001), discriminou-se da unidade principal (Unidade Serra dos órgãos) uma fácies marginal do batólito (Unidade Santo Aleixo), onde a fácies regional, de composição granodiorítica, é muito enriquecida em xenólitos das supracrustais encaixantes (parcialmente fundidos), constituindo um migmatito de injeção.

O batólito apresenta disposição alongada na direção NE-SW, paralelamente à foliação interna do plúton e concordante com a principal direção tectônica impressa regionalmente nas encaixantes, e está relacionado à deformação transpressiva, característica da etapa final da implantação do Ciclo Brasileiro.

Macroscopicamente, o batólito é composto por hornblenda biotita gnaisses graníticos a tonalíticos, equigranulares, de granulação grossa, foliação descontínua, dada por aglomerados centimétricos de biotita e hornblenda (Penha *et al.*, 1981; CPRM, 2001). Varia de leuco a mesocrático, com o predomínio deste último (Penha *et al.*, *op. cit.*). Não são raros, nos hornblenda granodioritos regionais, porfiroblastos pós-tectônicos de granada crescidos às expensas da assimilação dos gnaisses aluminosos. Injeções de leucogranito S ocorrem com frequência (CPRM, *op. cit.*).

Tupinambá (1999, *in*: CPRM, 2001) subdividiu o batólito em quatro “faixas”, das quais três, as faixas Pedrinco, Pedra Santa Tereza e Chevrant são constituídas por granitóides cálcio-alcálicos.

A quarta “faixa”, denominada por Tupinambá (1999, *in*: CPRM, 2001) de Bom Jardim, é constituída por leucogranitos granodíferos, interpretados no trabalho da CPRM (2001) como do tipo S e, conseqüentemente, correlacionada aos leucogranitos Serra do Paquequer, ligados à evolução do Arco Rio Negro, predecessor do magmatismo Serra dos Órgãos.

Datações geocronológicas referentes à suíte, utilizando metodologia U-Pb convencional em tonalitos de duas localidades distintas e pelo método U-Pb SHRIMP em zircões da fácies granodiorítica, resultaram em idade de ca 570Ma, o que deve corresponder à melhor estimativa para a idade de cristalização da suíte. A idade de ca 570Ma é também compatível com a sua natureza pré-colisional, relativamente ao evento sincolisional da Suíte Rio de Janeiro, datada precisamente em ca 560Ma (Silva, 1999. *In*: CPRM, 2001).

2.4.1 – Geologia local

Na localidade do presente trabalho a geologia evidentemente corresponde à do Batólito Serra dos Órgãos. Não há, entretanto, a exposição de afloramentos estritamente nas proximidades do local estudado, de forma que se torna inviável a determinação precisa da litologia ocorrente neste trecho.

Por outro lado, na literatura citam-se exemplos dos arredores da área tratada, como uma variedade leucocrática do batólito observada na região de Mata-Porcos, em Correias, e um dique de biotita gnaisse homogêneo com cerca de 7 m de espessura, na pedreira de Correias. A primeira é caracterizada por granulação fina e com quantidade muito menor de minerais máficos, ocorrendo localmente com coloração bastante avermelhada devido à oxidação provável de inclusões ferrosas dentro de quartzo e feldspato, conforme Penha *et al.* (1981). O último, corta o gnaisse granítico mesocrático e tem foliação concordante com a do batólito, sugerindo que esta foi imposta posteriormente à intrusão do dique (Penha *et al.*, *op. cit.*).

Penha *et al.* (1981) também mencionam a existência de prováveis contatos tectônicos entre as unidades Serra dos Órgãos e Santo Aleixo nas regiões da Serra dos Órgãos, propriamente, e de Correias.

2.5 – Descrição da vertente

A localização dos pontos foi escolhida segundo trabalho anterior de Silva (1997) à respeito de processos erosivos ocorrentes na mesma região de estudo. Tratam-se de quatro pontos situados ao longo de uma encosta, com 481 m de extensão e cerca de 40 % de declividade, e lá estabelecidos por Silva (*op. cit.*) com o intuito de se observar o comportamento da cobertura pedológica em resposta às suas características físicas e ao uso do solo.

Diante do suso exposto, os pontos foram distribuídos ao longo do declive no topo e nos terços superior, médio e inferior, conforme a figura 2.2.



Figura 2.2 – Panorama da área de estudo.

O primeiro ponto, localizado no topo, é caracterizado por Latossolo Vermelho-Amarelo com textura média. O terço superior, onde está o segundo ponto, é também representado por Latossolo Vermelho-Amarelo, porém diferenciado do anterior pela cor mais amarelada e estrutura em blocos subangulares, que se desfazem em granular pequena. O terceiro ponto, situado no terço médio, caracteriza-se por um solo Argissolo Vermelho-Amarelo com textura média a argilosa. Na passagem deste trecho para o terço inferior ocorre, lateralmente, uma modificação para um Latossolo Vermelho-Amarelo com textura média a argilosa (Silva, 1997).

2.6 – Caracterização pedológica

Neste momento, faz-se necessário um breve parêntese para a definição das classes de solos observadas na área de estudo. As classes de solos apresentadas a seguir se baseiam nas normas do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, adotadas pela Embrapa (1999), definidas em função das descrições morfológicas, análises físicas, químicas e mineralógicas de seus perfis representativos, e são resumidas de maneira genérica abaixo.

2.6.1 – Latossolos

Sob esta denominação, estão compreendidos solos minerais, não hidromórficos, com horizonte B latossólico imediatamente abaixo de qualquer um dos tipos de horizonte diagnóstico superficial, exceto H hístico. São solos em avançado estágio de intemperização, muito evoluídos, como resultado de energéticas transformações no material constitutivo.

Normalmente são muito profundos, com a espessura do *solum* raramente inferior a um metro. Têm seqüência de horizontes A, B, C, com pouca diferenciação de horizontes, e transições usualmente difusas ou graduais.

São típicos das regiões equatoriais e tropicais, ocorrendo também em zonas subtropicais, distribuídos, sobretudo, por amplas e antigas superfícies de erosão, pedimentos ou terraços fluviais antigos, normalmente em relevo plano e suave ondulado, embora possam ocorrer em áreas mais acidentadas, inclusive em relevo montanhoso. São originados a partir das mais diversas espécies de rochas, sob condições de clima e tipos de vegetação os mais diversos.

2.6.2 – Argissolos

Compreende solos constituídos por material mineral, que têm como características diferenciais argila de atividade baixa e horizonte B textural, imediatamente abaixo de qualquer tipo de horizonte superficial, exceto o hístico, sem apresentar, contudo, os requisitos estabelecidos para serem enquadrados nas classes dos Alissolos, Planossolos, Plintossolos ou Gleissolos.

A textura varia de arenosa a argilosa no horizonte A e de média a muito argilosa no horizonte Bt, sempre havendo aumento de argila daquele para este. São forte a

moderadamente ácidos, com saturação por bases alta ou baixa e predominantemente cauliniticos.

2.6.3 – Correlação entre a nomenclatura antiga e a atual

Neste trabalho, optou-se por utilizar a nomenclatura proposta pelo Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (1998), em detrimento da nomenclatura outrora em vigor. A fim de elucidar as relações entre o modelo antigo e o adotado atualmente, segue abaixo uma tabela resumida mencionando os solos abordados no presente trabalho e suas respectivas designações nova e antiga.

Tabela 2.1 – Nomenclatura atual e antiga de solos.

Sistema Brasileiro de Classificação (1998)	Classificação anteriormente usada na Embrapa Solos
Argissolos	PODZÓLICO VERMELHO-AMARELO Tb, pequena parte de TERRA ROXA ESTRUTURADA, de TERRA ROXA SIMILAR, de TERRA BRUNA ESTRUTURADA SIMILAR, com gradiente textural necessário para B textural, em qualquer caso Eutróficos, Distróficos ou Álicos, e mais recentemente o PODZÓLICO VERMELHO-ESCURO Tb com B textural e o PODZÓLICO AMARELO.
Latossolos	LATOSSOLOS, excetuadas algumas modalidades anteriormente identificadas, como LATOSSOLOS PLÍNTICOS.

Fonte: Embrapa (1999).

3 – METAIS ESTUDADOS

3.1 – Introdução

Uma definição genérica de metal é qualquer elemento que tenha um brilho metálico e seja bom condutor de calor e eletricidade. Existem muitos termos usados para descrever metais e categorizá-los, incluindo metais traços, metais de transição, micronutrientes, metais tóxicos e metais pesados. Destas definições, muitas são arbitrárias e estes termos são utilizados, costumeiramente, de forma vaga na literatura para incluir elementos que não se enquadram precisamente neste termo. As três últimas terminologias têm maior relevância para este trabalho, de modo que é preciso defini-las com alguma precisão. Desta forma, micronutrientes são elementos determinados em unidades de mg/kg (ppm) ou µg/kg (ppb) os quais, em concentrações adequadas, têm relevante papel em reações bioquímicas de muitos seres vivos. Metais pesados, talvez o termo mais genérico destes, do ponto de vista químico, englobam aqueles metais (da tabela periódica, amplamente dividida entre metais e não-metais) cuja densidade atômica é maior do que $6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Já o termo metais tóxicos, é utilizado como uma alternativa à expressão metais pesados, com a ressalva de que se aplica, ao contrário desta, somente aos elementos não essenciais à nutrição.

3.2 – Origem e dispersão dos metais nos solos

Todos os solos contêm naturalmente níveis traços de metais. Assim, a simples presença desses em solos não é indicativa de contaminação. A concentração de metais em solos não contaminados é relacionada primariamente à geologia do material de origem, do qual o solo se formou.

Dependendo da geologia local, a concentração de metais em um solo pode exceder os alcances listados na tabela 1.1. Somente por meio da análise direta de solos não contaminados pode-se obter parâmetros a fim de se determinar os níveis de contaminação por metais.

Tabela 3.1 – Conteúdo de vários elementos em solos (adaptado de Lindsay, 1979. *In*: USEPA, 1992).

Elemento	Médias selecionadas para solos (mg/kg)	Amplitude comum para solos (mg/kg)
Al	71.000	10.000-300.000
Fe	38.000	7.000-550.000
Mn	600	20-3.000
Cu	30	2-100
Cr	100	1-1.000
Cd	0,06	0,01-0,70
Zn	50	10-300
As	5	1,0-50
Se	0,3	0,1-2
Ni	40	5-500
Ag	0,05	0,01-5
Pb	10	2-200
Hg	0,03	0,01-0,3

A interação metal-solo é tal que, quando metais são introduzidos pela superfície do solo, o transporte vertical não ocorre em grande escala, a menos que a capacidade de retenção do solo esteja sobrecarregada, ou a interação de metais associados à matriz residual aumente sua mobilidade. Além disso, mudanças nas condições ambientais do solo ao longo do tempo, como a degradação da matriz residual orgânica, mudanças de pH, potencial redox ou composição da solução no solo, em razão de tratamentos de remediação ou de processos intempéricos naturais (USEPA, 1992), como erosão do solo e captação de material em afluentes, todos podem aumentar a mobilidade dos metais e, conseqüentemente, sua dispersão.

Assim, metais contidos em solução no solo estão sujeitos à transferência de massa para fora deste sistema, através da lixiviação pela água subterrânea, captura pelas plantas ou volatilização, um importante mecanismo para alguns elementos. Metais, diferentemente de contaminantes orgânicos, não podem ser degradados. Alguns podem ser transformados em outros estados de oxidação no solo, entretanto, reduzindo sua mobilidade e toxicidade.

A partir do que já se disse acima, pode-se perceber que a concentração de metais dissociados no solo em um dado instante, é governada por um número de processos correlacionados, incluindo a complexação orgânica e inorgânica, as reações de oxidação e redução, reações de precipitação/dissolução e reações de adsorção/dessorção.

3.3 – Características gerais dos metais estudados

3.3.1 – Zinco

O zinco, elemento de número atômico 30 e peso atômico 65,37, é sem dúvida o elemento mais abundante do Grupo 12, onde ainda se encontram o cádmio e o mercúrio. Ele é o vigésimo terceiro em abundância na crosta terrestre, pouco à frente do cobre.

Sua principal forma de ocorrência mineral é como sulfeto (como a esfarelita, ZnS). Ocorre também em outras formas, como óxidos (zincita, ZnO) e silicatos (calamina, $\text{Zn}_4[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{OH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$; willemita, Zn_2SiO_4).

No organismo humano, o zinco cumpre importantes funções bioquímicas, sendo essencial à vida. Ele é componente fundamental em mais de 150 enzimas (Figueiredo, 2000), destacando-se seu papel na anidrase carbônica e nas carboxipeptidases (Karlson, 1967; Shriver e Atkins, 2003).

Deve-se ressaltar que todo elemento pode ser potencialmente nocivo; o que define o envenenamento por uma substância (ou elemento) é a quantidade e o prazo de exposição e/ou ingestão.

O zinco costuma ser prontamente adsorvido por argilo-minerais, carbonatos ou óxidos e hidróxidos. Em função da alta solubilidade dos compostos de Zn, a precipitação não atua como um mecanismo importante na retenção deste metal no solo (USEPA, 1992). Por outro lado, o zinco forma complexos orgânicos e inorgânicos, o que altera suas reações de adsorção com o solo. Também, assim como ocorre com outros cátions metálicos, a adsorção deste metal aumenta com o pH do meio.

3.3.2 – Cádmio

O cádmio, elemento de número atômico 48 e peso atômico 112,4, ocorre naturalmente no mesmo ambiente que o zinco, com teores traços presentes em minerais desse metal. Formas minerais naturais são mais raras, a greenockita (CdS) sendo talvez

o exemplo mais comum, e também ocorrem associadas aos minerais de zinco. Isso é devido ao cádmio apresentar um caráter geoquímico muito semelhante ao deste último.

A concentração de cádmio na crosta terrestre é de cerca de $0,15 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Os solos derivados de rochas ígneas contêm entre $0,1$ e $0,3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, os de rochas metamórficas entre $0,1$ e $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, enquanto nos provenientes da degradação de rochas sedimentares, o teor pode alcançar $11 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Oliveira, 2003; Bradl, 2004).

O vulcanismo aparece como a fonte natural principal de cádmio para a atmosfera e o ambiente, enquanto que a contribuição devido ao intemperismo de materiais naturais é menos significativa (Figueiredo, 2000). Dentre as fontes antropogênicas, estão a mineração e o refino de materiais não-ferrosos, a combustão de carvão, a incineração de lixo, efluentes de aterros sanitários, indústrias de ferro e aço e produtos de zinco, além da aplicação de determinados tipos de fertilizantes.

O cádmio é utilizado em diversos materiais como pigmento em plásticos coloridos, estabilizador de plásticos PVC, revestimento à prova de corrosão em ligas metálicas, baterias recarregáveis Ni-Cd, revestimentos eletrolíticos de metais, acabamentos de peças, entre outras finalidades.

Os compostos de cádmio têm baixa solubilidade em geral e, em especial, em soluções alcalinas (Figueiredo, 2000). Os níveis de cádmio em água potável são normalmente inferiores a $1 \text{ }\mu\text{g/L}$, sendo a concentração limite estabelecida em $5 \text{ }\mu\text{g/L}$ (WHO, 1993). Nos solos, o cádmio pode ser adsorvido por argilo-minerais, carbonatos ou óxidos/hidróxidos de ferro e manganês, ou se precipitar como carbonato de cádmio, hidróxido de cádmio ou fosfato de cádmio (USEPA, 1992). Entretanto, em condições ácidas, sua solubilidade aumenta e ocorre pouca adsorção deste elemento por colóides, óxidos/hidróxidos e matéria orgânica. Além disso, o cádmio pode formar complexos orgânicos ou não, solúveis, o que contribui para o aumento de sua mobilidade.

A competição com outros íons metálicos, como Ca, Co, Cr, Cu, Ni e Pb pode inibir a adsorção de cádmio, já tendo sido relatado que, para um certo grau de aumento da concentração de cálcio, a capacidade de adsorção de cádmio pode ser bastante reduzida (Oliveira, 2003). Realmente, a presença de íons como Ca e Zn acarreta em competição com o Cd pelos sítios de sorção e é capaz de até mesmo provocar a dessorção de cádmio nos solos (Bradl, 2004).

A exposição ao cádmio pode ser ocupacional ou não. Dentre as formas não ocupacionais de exposição, estão os alimentos e a água, além de o hábito de fumar também representar importante papel na contaminação por este metal.

A acumulação de cádmio no organismo humano acontece primeiramente nos rins, acumulando-se também no fígado e nos ossos, tendo uma vida média biológica de 10-35 anos. Por esse motivo, efeitos adversos à saúde humana podem aparecer mesmo após a redução ou a cessação à exposição ao cádmio (Roman, 2002). Em razão da sua já mencionada similaridade com o Zn, o cádmio pode competir com este elemento na sua utilização em sistemas biológicos. Este elemento também causa alterações no metabolismo do cálcio e causa o conseqüente comprometimento da estrutura óssea, acometendo principalmente mulheres.

Além de carcinogênico, o cádmio é também lesivo ao DNA. Existe toxicidade, carcinogenicidade e teratogenicidade do cádmio para o homem e animais (Roman, 2002).

3.3.3 – Cobre

O cobre, elemento de número atômico 29 e peso atômico 63,55, ocorre naturalmente nas formas iônicas Cu^0 , Cu^{+1} e Cu^{+2} , apesar de os dois últimos estados de oxidação serem os mais comuns. As fontes minerais de cobre mais comuns são os sulfetos, na forma de calcopirita (CuFeS_2) e calcocita (Cu_2S). Pode ocorrer também como cobre nativo (cobre metálico) e na forma de óxidos, carbonatos e silicatos. Segundo a classificação geoquímica dos elementos, de Goldschmidt, o cobre tal como o zinco, o cádmio e o chumbo, são todos metais calcófilos.

O cobre cumpre importantes funções em certas reações químicas essenciais ao correto funcionamento do organismo, sendo particularmente importante para a função normal da citocrome oxidase (Figueiredo, 2000). No caso deste metal, tal qual como o zinco, os efeitos adversos à saúde humana advêm principalmente de sua deficiência no organismo.

O cobre se comporta, de maneira geral, com grande capacidade de adsorção pelos solos, freqüentemente maior do que grande parte dos outros metais, à exceção do chumbo. Por outro lado, o cobre tem grande afinidade por ligantes orgânicos, de modo que a formação de tais complexos pode aumentar de forma significativa a mobilidade deste elemento nos solos.

4 – MECANISMOS DE TRANSPORTE DE MASSA E DE INTERAÇÃO ENTRE AS FASES DO SOLO

4.1 – Introdução

Uma substância contaminante exposta ao solo, se na superfície, terá a tendência de atravessar a zona vadosa até alcançar a zona saturada, acompanhando o fluxo d'água essencialmente dependente da força gravitacional, na primeira situação, e do gradiente hidráulico, na segunda. Neste caso, os contaminantes podem se espalhar por grandes áreas, cobrindo longas distâncias, após período de tempo variável (Tressoldi e Consoni, 1998).

Em razão da complexidade envolvendo as origens e a variedade das diversas substâncias poluentes, torna-se necessário conhecer de maneira detalhada não apenas suas características e fontes de origem, mas também as condições do meio em que esta se encontra, tais como as propriedades do solo, no caso deste estudo, e os diversos mecanismos que envolvem o transporte desses materiais.

Nesta seção são apresentados os processos físicos de transporte de massa em meios porosos saturados e, também, considerados os processos químicos e bioquímicos resultantes da interação entre as fases sólida e líquida num solo.

4.2 – Processos Físicos de Transporte

O transporte de massa, considerado neste trabalho como transporte de contaminantes (soluto) através de um meio poroso, é representado principalmente pelos mecanismos de advecção e dispersão hidrodinâmica. Este último é caracterizado por dois fatores, a dispersão mecânica e a difusão molecular.

4.2.1 – Fluxo Advectivo

Substâncias dissolvidas na água estão sujeitas ao seu movimento e, à medida que esta se desloca, as outras se moveriam na direção das linhas de fluxo com uma velocidade que, em princípio, é igual à velocidade média linear da água subterrânea e mantendo constante a sua concentração. Considerando-se apenas o transporte

advectivo, o soluto não interage com o meio poroso e a frente de contaminação é abrupta. Vale ressaltar que a velocidade linear média, v_x , não é a taxa média em que as moléculas de água se movem por caminhos individuais, esta a qual é maior do que a primeira devido à tortuosidade (Fetter, 1999).

A porosidade efetiva, η_e , é a porosidade através da qual o fluxo pode existir, ou seja, poros não conectados ou sem-saída não se incluem nesse caso. Desse modo, a velocidade do fluxo advectivo pode ser expressa pela seguinte fórmula

$$v_x = \frac{K}{\eta_e} \times \frac{dh}{dl} \quad (4.1)$$

onde

v_x – velocidade linear média (L/T)

K – condutividade hidráulica (L/T)

η_e – porosidade efetiva

dh/dl – gradiente hidráulico (L/L)

O fluxo de massa, F_x , considerando-se em um único sentido, devido à advecção, é igual à quantidade de água percolando vezes a concentração C de sólidos dissolvidos

$$F_x = v_x \eta_e \cdot C \quad (4.2)$$

onde

C – concentração do soluto em solução (M/L³)

4.2.2 – Dispersão Mecânica

A dispersão mecânica produz o espalhamento de uma substância como resultado das variações (ou desvios) da velocidade nas vizinhanças do ponto considerado dentro do EVR (Elemento de Volume Representativo). Como explicitado na figura 4.1, o tamanho de poros, alguns maiores que outros, permite ao fluido percolando por tais passagens se mover mais rápido; também algumas partículas do fluido percorrerão caminhos maiores no meio poroso do que outras, para todas juntas terem a mesma resultante da distância percorrida; por último, os fluidos se movem mais rápido no centro dos poros do que próximo de suas bordas.

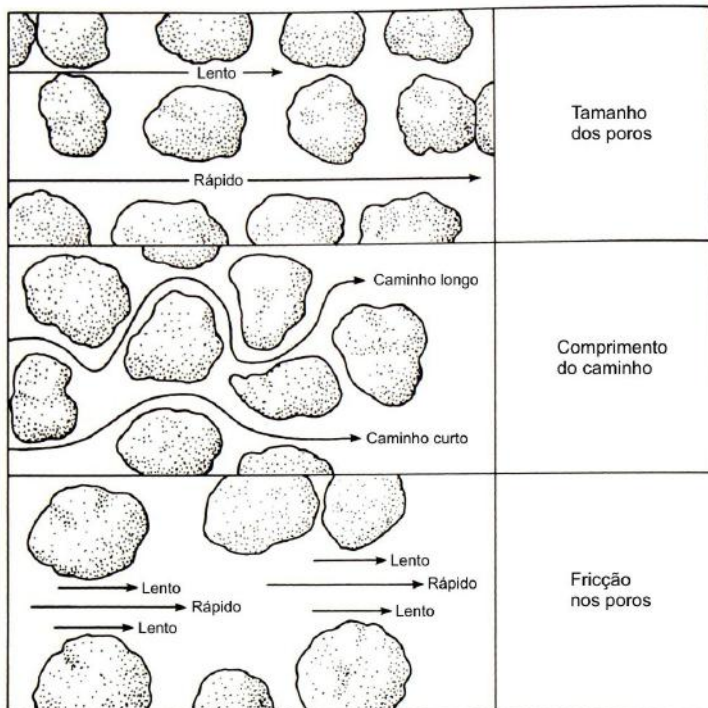


Figura 4.1 – Fatores que influenciam a circulação do fluido através do meio poroso. Adaptado de Fetter (2001).

Visto que a solução aquosa não segue toda com a mesma velocidade, ocorre mistura durante o trajeto. Essa mistura é a dispersão mecânica, e resulta na diluição do soluto no segmento dianteiro do fluxo. Considerando-se apenas o espalhamento do soluto ao longo da direção do fluxo, diz-se que ocorre dispersão longitudinal. Por sua vez, assumindo-se que a quantidade de dispersão mecânica é função da velocidade linear média, um coeficiente de dispersão mecânica pode ser introduzido

$$D_m = D_L = \alpha_i \cdot v_i \quad (4.3)$$

onde

D_m – coeficiente de dispersão mecânica (L^2/T)

D_L – coeficiente de dispersão longitudinal (L^2/T)

α_i – dispersividade dinâmica (uma propriedade do meio) na direção i (L)

v_i – velocidade linear média na direção i (L/T)

Procura-se expressar este fluxo de dispersão mecânica em termos de valores médios de concentração e velocidade. Admite-se que o fluxo dispersivo pode ser expresso em função do gradiente de concentração, na forma de uma lei de Fick (Fetter, 1999; Manoel Filho, 2000)

$$F = -D_m \times \nabla C = -D_m \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right), \text{ para uma dimensão} \quad (4.4)$$

onde

D_m – coeficiente de dispersão mecânica

$\partial C / \partial x$ – gradiente de concentração ($M/L^3/L$)

4.2.3 – Difusão Molecular

A difusão em soluções é o processo pelo qual constituintes iônicos ou moleculares se movem na direção dos seus gradientes de concentração, ou seja, um soluto na água tenderá a se mover de uma região em que se encontra com maior concentração para uma outra onde este é menos concentrado. A difusão de uma substância pode ocorrer na ausência de qualquer movimento hidráulico e só deixa de existir quando se anulam os gradientes de concentração. Quando a solução está em movimento, a difusão também contribui, juntamente com a dispersão hidrodinâmica, para o espalhamento da solução em questão.

A massa de substância difusiva que atravessa uma seção transversal na unidade de tempo é proporcional ao gradiente de concentração. Este é o enunciado da chamada 1ª lei de Fick, expressa por

$$F = -D_d \times \nabla C = -D_d \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right), \text{ para uma dimensão} \quad (4.5)$$

onde

F – fluxo difusivo de massa, ou seja, a massa de soluto por unidade de área na unidade de tempo (M/L^2T)

D_d – coeficiente de difusão molecular (L^2/T)

$\partial C / \partial x$ – gradiente de concentração do soluto, que é a quantidade decrescente na direção da difusão ($M/L^3/L$)

O sinal negativo indica que o movimento ocorre de regiões com maiores concentrações para aquelas com menores concentrações. Em meios porosos o processo de difusão não acontece tão rápido quanto em água, simplesmente, pois os íons têm de atravessar caminhos mais longos do que apenas em linha reta, à medida que eles passam em torno de grãos de minerais. Levando-se esta situação em conta, é preciso se considerar um coeficiente de difusão efetiva, D_e . Assim

$$D_e = w \cdot D_d \quad (4.6)$$

onde

w – coeficiente relativo à tortuosidade do meio ($w < 1$)

4.2.4 – Dispersão Hidrodinâmica

Quando existe fluxo de água, ou seja, há movimento, o processo de difusão molecular não pode ser separado da dispersão mecânica. Os dois são então, combinados para definir um parâmetro chamado coeficiente de dispersão hidrodinâmica

$$D_h = D_m + D_e \quad (4.7)$$

onde

D_h – coeficiente de dispersão hidrodinâmica da espécie química (L^2/T)

D_m – coeficiente de dispersão mecânica da espécie em meio poroso (L^2/T)

D_e – coeficiente de difusão molecular efetiva da espécie em meio poroso (L^2/T)

Da mesma maneira, o fluxo para a dispersão hidrodinâmica representa o conjunto dos dois fluxos reunidos, o dispersivo e o difusivo. Assim, pode-se escrever

$$\begin{aligned} F &= F_m + F_d = -D_m \times \nabla C - D_e \times \nabla C \\ F &= -(D_m + D_e) \times \nabla C = -D_h \times \nabla C \\ F &= -D_h \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right), \text{ para uma dimensão} \end{aligned} \quad (4.8)$$

onde

F – fluxo por dispersão hidrodinâmica em meio poroso (M/L^2T)

F_m – fluxo por dispersão mecânica em meio poroso (M/L^2T)

F_d – fluxo por difusão molecular efetiva em meio poroso (M/L^2T)

D_h – coeficiente de dispersão hidrodinâmica do soluto em solução (L^2/T)

$\partial C / \partial x$ – gradiente de concentração ($M/L^3/L$)

Em sistemas cuja concentração da solução varia com o tempo, vale a segunda lei de Fick, em uma dimensão sendo expressa por

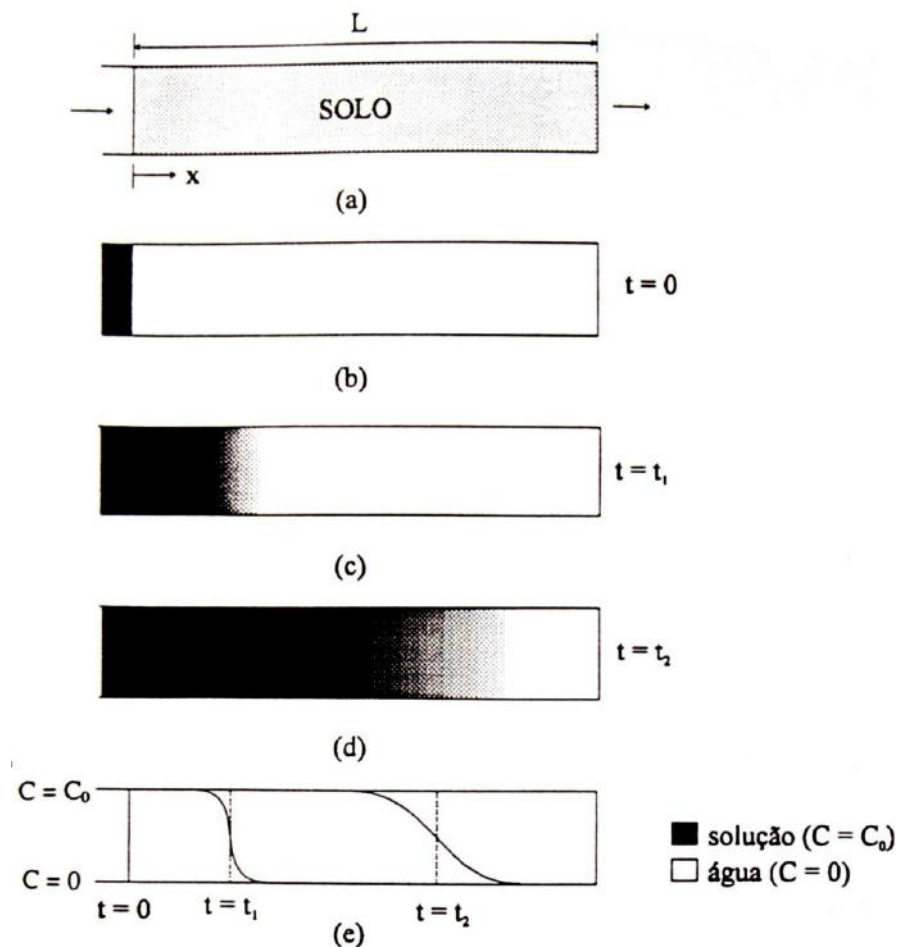
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_h \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (4.9)$$

onde

$\partial C / \partial t$ – variação da concentração com o tempo ($M/L^3/T$)

$\partial^2 C / \partial x^2$ – derivada segunda do gradiente de concentração (M/L^5)

Um fluxo permanente unidimensional através de uma amostra saturada, como o da figura abaixo, pode ser utilizado para ilustrar o significado físico da dispersão. Num instante $t = 0$ (figura 4.2a), uma solução com concentração C_0 começa a ser introduzida continuamente na amostra, substituindo gradualmente a água nos poros. A princípio, a solução ocupa uma região separada da água por uma interface abrupta (figura 4.2b) mas, em seguida, esta interface torna-se uma região de transição na qual a concentração varia da concentração inicial da solução (C_0) até zero (concentração na água dos poros), conforme ilustrado nas figuras 4.2c e 4.2d. A figura 4.2e é a representação gráfica da distribuição em x (distância em relação à fonte) de concentração da solução no instante inicial e em dois instantes genéricos quaisquer, após a introdução da solução (Borges, 1996).



Se o transporte da solução envolvesse apenas o mecanismo de advecção, a variação da concentração da substância na água dos poros seria representada pelas linhas pontilhadas da figura 4.2e.

4.3 – Mecanismos de Interação entre as Fases Líquida e Sólida nos Solos

Solutos não reativos são aquelas espécies químicas que não estão sujeitas a reações químicas e/ou bioquímicas. Os solutos que estão sujeitos a tais reações são conhecidos como solutos reativos e o seu transporte difere substancialmente do transporte de solutos não reativos (Mendonça, 2000). Nessa situação, os solutos podem ser sorvidos pelas superfícies de minerais ou pelo carbono orgânico existentes no meio, sofrer biodegradação, precipitação, entre outros processos.

Como resultado dos processos de sorção, os solutos poderão mover-se mais vagarosamente pelo meio poroso do que o fluxo d'água transportando-os. Este efeito é conhecido como retardamento. Outros processos, como biodegradação e decaimento radioativo podem reduzir a concentração do soluto na pluma contaminante. Entretanto, não necessariamente reduzirão a taxa de movimento da pluma.

Conforme Fetter (1999), o fluxo advectivo-dispersivo unidimensional através de um solo saturado pode ser expresso como

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) - v_x \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) - \left(\frac{\rho}{\eta} \right) \left(\frac{\partial S}{\partial t} \right) + \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{\text{aten}} \quad (4.10)$$

(dispersão) (advecção) (sorção) (reação)

onde

C – concentração do soluto em solução (M/L³)

t – tempo (T)

D_L – coeficiente de dispersão hidrodinâmica longitudinal do soluto (L²/T)

v_x – velocidade linear média ou velocidade de advecção (L/T)

x – distância na direção do fluxo (L)

η – porosidade do solo

ρ – massa específica aparente do solo seco (M/L³)

S – quantidade de soluto sorvida por massa unitária de solo (M/M)

aten – índice indicando uma atenuação da concentração devido a uma reação biológica ou química do soluto, que não envolva sorção

A equação acima expressa a variação da concentração de um soluto com o tempo, levando-se em conta tanto os mecanismos físicos de transporte como os mecanismos envolvidos na interação da fase sólida do solo com a fase em solução. Dessa maneira, segue abaixo uma discussão dos processos decorrentes da interação entre essas fases, de forma a se deixar claro o papel e a relevância deles no que se refere à variação ou mesmo diminuição da concentração de um soluto numa solução.

4.3.1 – Sorção nos Solos

Quando o mecanismo de retenção no solo é desconhecido, o termo “sorção” é mais desejável, o qual, em geral, envolve a perda de um íon metálico de uma fase aquosa para a fase sólida adjacente.

O grau de sorção de uma determinada substância contaminante pela matriz sólida é função de sua concentração na solução. Desse modo, pode-se escrever

$$(\partial S/\partial t) = (\partial S/\partial C) \cdot (\partial C/\partial t) \quad (4.11)$$

em que $(\partial S/\partial C)$ é a relação entre a quantidade da espécie química sorvida pela matriz sólida (S) e a concentração da mesma espécie química na fase líquida em equilíbrio (C), sendo expressa em termos de isothermas de sorção.

O termo $\partial S/\partial t$ das expressões 4.10 e 4.11 representa a taxa de sorção da substância, enquanto que o termo $(\rho/\eta)(\partial S/\partial t)$ da expressão 4.10 refere-se à mudança da concentração da mesma no fluido, em razão da sorção.

4.3.1.1 – Adsorção

A adsorção se trata de uma acumulação de matéria na interface sólido/água e é compreendida primariamente, em termos de interações intermoleculares entre o soluto e a fase sólida.

A adsorção específica, freqüentemente chamada apenas de adsorção, é caracterizada por reações mais seletivas e menos reversíveis, incluindo complexos da esfera interna quimiossorvida (Bradl, 2004).

Adsorção não específica (reações de troca iônica) envolve complexos de esfera externa, mais fracos e menos seletivos.

A adsorção específica, novamente, envolve ligações de íons de metais pesados fortes e irreversíveis com matéria orgânica e minerais de carga variável, enquanto que a adsorção não específica envolve fenômenos eletrostáticos em que os cátions da água

intersticial são trocados por cátions próximos da superfície (Bradl, 2004). É reversível naturalmente e de forma rápida, sendo típica em reações controladas por difusão e de natureza eletrostática (Bradl, 2004; Koretsy, 2000).

Reações de adsorção dependem amplamente do pH e são equivalentes à hidrólise de metais pesados iônicos. Podem ser descritas pela reação a seguir, onde Me é o cátion metálico e S, a superfície da fase sólida (Bradl, 2004)

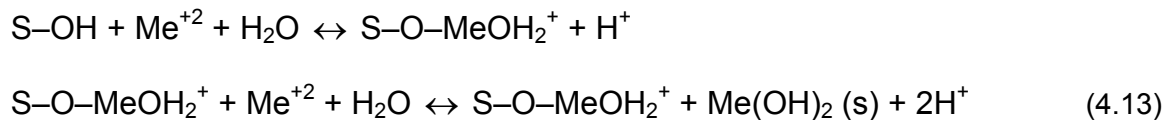


4.3.1.2 – Precipitação

Diferente da adsorção, a precipitação superficial é caracterizada pelo crescimento de uma *nova fase sólida*, que se repete em três dimensões (repetições de celas unitárias de um cristal). É função, principalmente, do pH e da quantidade relativa do íon presente (Bradl, 2004).

Explica-se o mecanismo de precipitação superficial através de um processo de sorção multi-acamadado, ao longo de uma superfície de hidróxido recém formada, causada pela adsorção do metal sobre esta e inclui a formação de uma fase superficial, a chamada solução sólida.

O modelo de precipitação superficial, segundo Bradl (2004), é explicado por duas equações. Primeiro, forma-se um complexo superficial de um cátion metálico com a superfície, como descrito anteriormente. Depois, o metal Me se precipita sobre a superfície S. O processo é, então, como se segue:



4.3.1.3 – Absorção

Outro mecanismo importante é a fixação ou absorção, o qual envolve a difusão de uma espécie metálica aquosa, na fase sólida. Metais pesados adsorvidos (no processo de adsorção específica) junto a argilo-minerais e óxidos metálicos podem sofrer difusão para o interior do retículo destes minerais. Estes metais fixam-se nos espaços de suas estruturas internas. Trata-se da difusão no estado sólido (Bradl, 2004). A figura 4.3 ilustra de modo objetivo as diferenças entre adsorção, precipitação e absorção.

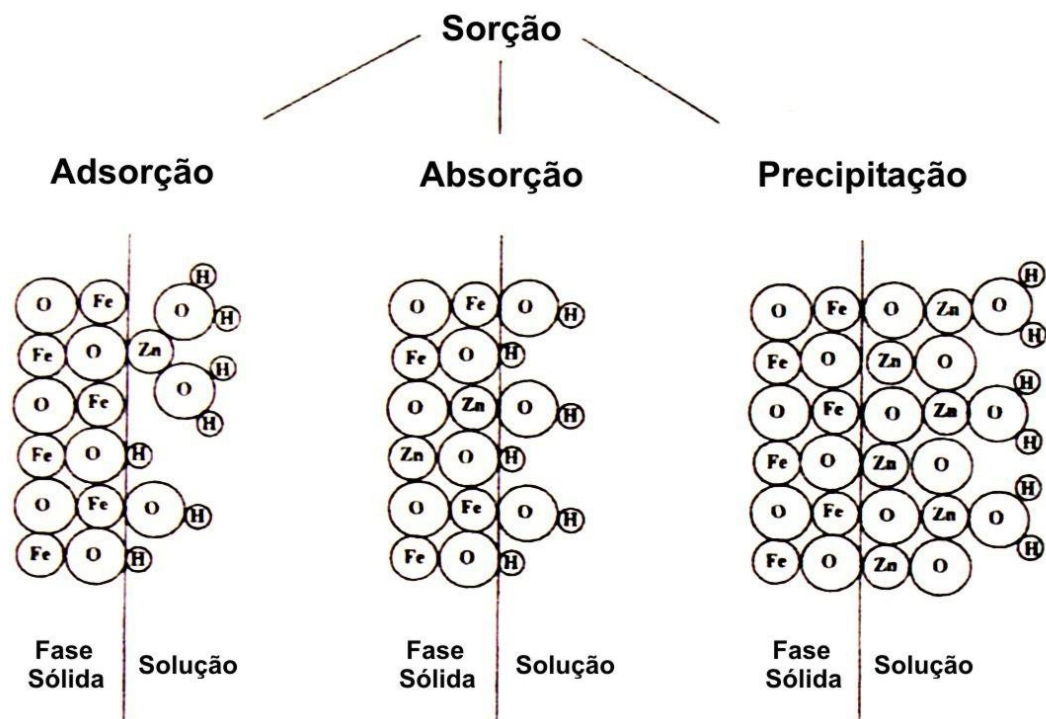


Figura 4.3 – Representação esquemática da adsorção, absorção e precipitação de Zn na superfície de um óxido de ferro. Todos os três processos são descritos pelo termo geral sorção. Adaptado de Koretsky (2000).

4.3.1.4 – Reações de troca iônica

Interações entre metais e superfícies de argilo-minerais podem levar à substituição ou troca dos cátions originais, pela introdução de outros cátions no sistema em concentração suficiente. Tais íons se acumulam na interface de superfícies carregadas em resposta às forças eletrostáticas. Estas reações são rápidas e reversíveis, dependendo apenas fracamente da configuração eletrônica do grupo de superfície e do íon adsorvido. Os grupos funcionais de superfície são definidos como uma unidade molecular quimicamente reativa ligada à estrutura da fase sólida em uma região periférica, de maneira tal que os componentes reativos desta unidade se encontram em contato com a fase em solução (Bradl, 2004).

Elementos associados com sítios de troca podem, dependendo do ambiente, ser relativamente móveis. São considerados uma significativa reserva de metais potencialmente móveis no solo (USEPA, 1992), já que cátions trocáveis podem ser imediatamente trocados por outros de igual valência, ou por dois cuja valência seja a metade da do elemento original (Yong e Warkentin, 1966).

4.3.2 – Competição de Cátions

Em sítios de adsorção, metais traços são preferencialmente adsorvidos, em detrimento de outros cátions, como Ca, Na e Mg. Porém, quando estes locais se tornam saturados, as reações de troca passam a prevalecer e a competição por estes sítios com outros íons torna-se importante. Algumas pesquisas, por exemplo, mostram que a adsorção de Cd e Cu diminui na presença de determinadas concentrações de CaCl_2 , atribuindo-se este fato à competição com o Ca. Na realidade, nestes estudos, o Cd mostrou-se mais afetado pela presença de Ca do que o Cu (USEPA, 1992), de onde se conclui que a mobilidade do primeiro pode ser, de modo significativo, aumentada em função da competição com o cálcio. De maneira semelhante, outros estudos indicaram que o Ca em solução tem um maior efeito sobre a absorção de chumbo do que sobre o cobre (USEPA, 1992).

4.3.3 – Complexação

O termo complexo significa um átomo metálico central, ou íon, rodeado por uma série de ligantes, enquanto que estes últimos são íons ou moléculas os quais podem ter uma existência independente.

Cátions metálicos podem formar complexos com ligantes tanto orgânicos como inorgânicos. A interação entre íons metálicos e ligantes complexantes pode resultar tanto em complexos que são fracamente adsorvidos pela superfície do solo em questão ou em complexos fortemente adsorvidos, relativamente ao íon metálico livre. Neste último caso, ocorre o que se costuma chamar de complexação de esfera interna, em que o metal é ligado diretamente à superfície do solo, não envolvendo qualquer água de hidratação. Esta situação é distinta do estado trocável por envolver uma ligação de caráter iônico e/ou covalente entre o metal e a superfície. Uma energia de ligação muito maior está presente do que nas reações de troca e a ligação depende da configuração eletrônica tanto dos grupos de superfície como do metal (USEPA, 1992; Koretsky, 2000).

Por outro lado, no caso em que prevalecem apenas as interações eletrostáticas, com ligações fracas do tipo *van der Waals*, ou seja, em reações de troca catiônica, diz-se que os íons metálicos formam complexos de esfera externa a uma certa distância da superfície.

A formação de complexos entre metais e ligantes orgânicos afeta a sua adsorção e, portanto, sua mobilidade. A extensão da complexação entre metal e a matéria orgânica solúvel dependerá da competição entre os sítios que se ligam aos metais e o ligante

orgânico solúvel para o metal. Metais que prontamente formam complexos estáveis com matéria orgânica têm tendência de ser solúveis no solo.

Entretanto, apesar do acima exposto, o verdadeiro efeito da complexação na sorção depende de diversos fatores, como as propriedades químicas do material de interesse, o tipo e quantidade de ligantes presentes, pH e Eh.

4.3.4 – Volatilização

A volatilização é um processo de difusão através do qual uma substância passa da sua fase líquida ou sólida para a gasosa, em que a sua concentração é inicialmente baixa. Entretanto, diferentemente da difusão em uma única fase, na qual a concentração tende a se uniformizar ao longo de toda a fase, no solo, que consiste de pelo menos três fases (sólida, líquida e gasosa) o equilíbrio é usualmente alcançado a concentrações diferentes em cada uma delas.

4.3.5 – Decaimento radioativo

Alguns elementos possuem isótopos radioativos os quais sofrem um processo espontâneo de decaimento formando novos elementos, por meio da liberação de energia e da emissão de partículas energéticas (Fetter, 1999). Como resultado, a concentração dos isótopos radioativos é reduzida na solução.

O decaimento radioativo é uma reação de primeira ordem, isto é, pode ser escrita na forma

$$\left(\frac{dN}{dt} \right)_{\text{decaimento}} = -\lambda N \quad (4.14)$$

em que N é o número de átomos pais em um tempo t e λ é uma constante característica do decaimento de um dado radioisótopo. Esta relação é equivalente ao termo $(\partial C / \partial t)_{\text{aten}}$ da equação 4.10, no caso de uma reação de decaimento radioativo.

Resolvendo esta diferencial se obtém

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (4.15)$$

e a constante do decaimento pode ser encontrada pela relação

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad (4.16)$$

onde

N_0 – número de átomos iniciais

λ – probabilidade de decaimento com o tempo

$t_{1/2}$ – meia-vida do radioisótopo

O decaimento radioativo é um processo válido de menção, apesar de ser relevante apenas quando se trata de contaminação por radioisótopos.

4.3.6 – Biodegradação

A degradação biológica, ou biodegradação, consiste na transformação de moléculas orgânicas grandes em outras menores, como consequência da atividade metabólica de microorganismos. Esses últimos atuam principalmente como catalisadores de reações de oxidação-redução e na transformação química de algumas substâncias.

Quando os microorganismos requerem oxigênio para o seu metabolismo, a biodegradação é dita aeróbica; do contrário, é chamada anaeróbica.

Este processo é particularmente relevante quando a contaminação da água subterrânea ou do solo é causada por produtos químicos orgânicos, como é o caso quando envolve a presença de hidrocarbonetos. Metais entretanto, como no caso do presente estudo, não podem ser degradados dessa forma, não sendo portanto, um mecanismo importante para este tipo de contaminação.

4.4 – Fatores que Afetam Reações de Sorção e Complexação

4.4.1 – Efeito do pH

O pH, direta ou indiretamente, afeta muitos mecanismos de retenção de metais nos solos. Em trabalho discutido pela USEPA (1992) para a adsorção de Pb, Ni, Zn e Cu, com pH variando entre 4,3 e 8,3, mostrou-se que a adsorção aumentou com o pH. Entretanto, salientou-se que a retenção dos metais não foi significativa até que o pH atingisse valores maiores do que 7.

A dependência de reações de adsorção de cátions em função do pH é devida, em parte, à adsorção preferencial pelas espécies metálicas hidrolisadas, em comparação ao íon metálico livre. A proporção de metais hidrolisados cresce com o pH, de forma que, em geral, a retenção máxima de cátions metálicos ocorre em $pH > 7$ (USEPA, 1992).

4.4.2 – Efeitos da Oxidação-redução

Metais possuindo mais de um estado de oxidação são diretamente afetados pelo potencial de oxidação-redução do solo. O potencial redox de um solo é a medida do potencial eletroquímico ou da disponibilidade de elétrons em um sistema (USEPA, 1992 ; Faure, 1998; Fetter, 2001).

Íons em solução num solo podem conduzir eletricidade, em razão da transferência de elétrons. É o que caracteriza as reações de oxidação e redução as quais um elemento químico está sujeito. A oxidação pode ser definida como a remoção de elétrons de um átomo ou átomos e a redução, como o ganho de elétrons por um átomo ou átomos.

Em solos, condições redutoras advêm da ausência de oxigênio (condições anaeróbicas), enquanto que condições oxidantes (aeróbicas) ocorrem, normalmente, em solos bem drenados (USEPA, 1992).

As reações de redox podem afetar o transporte de contaminantes, tornando um cátion metálico solúvel em determinado estado de oxidação que seja insolúvel, favorecendo sua precipitação, em razão do novo estado adquirido. Portanto, o estado de oxidação de muitos metais pode determinar a sua mobilidade, biodisponibilidade e, conseqüentemente, a sua toxicidade.

4.5 – Isotermas de Sorção

A relação entre a massa sorvida por unidade de massa de sólidos secos (S) e a concentração da substância que permanece em solução (C), depois de atingido o equilíbrio, pode ser representada graficamente. Considerando-se que os mecanismos de sorção ocorrem, normalmente, à temperatura constante, essas representações gráficas e suas expressões matemáticas equivalentes são chamadas de isotermas de sorção (Borges, 1996).

Há três modelos de isotermas mais utilizados: Linear, Freundlich e Langmuir (Mendonça, 2000).

4.5.1 – Isoterma Linear

Quando existe uma relação direta e linear entre a quantidade de soluto sorvido num sólido (S) e a concentração de um soluto (C), a isoterma de sorção de C em função de S resultará numa reta em escala normal. A isoterma de sorção linear resultante é descrita pela equação (Fetter, 1999)

$$S = K_d C \quad (4.17)$$

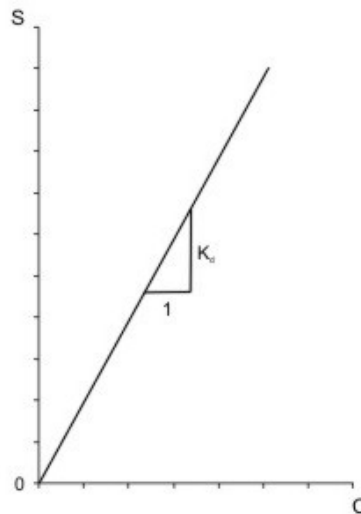
onde

S – quantidade de soluto sorvida por massa unitária de solo (M/M)

C – concentração de equilíbrio da substância em solução (M/L³)

K_d – coeficiente de distribuição (L³/M)

Como se pode observar na figura 4.4, o coeficiente K_d é equivalente à inclinação da reta da isoterma de sorção linear.



— Figura 4.4 – Isoterma linear.

Esse modelo é, em geral, bom para representar mecanismos envolvidos com baixas concentrações de uma dada substância. Entretanto, quando as concentrações são altas a sorção ocorre de maneira não linear, já que a capacidade de retenção da substância pela fase sólida de um solo apresenta um limite máximo.

Conseqüentemente, esse modelo apresenta duas limitações. Possui bons ajustes apenas para baixas concentrações e não limita a quantidade de soluto que pode ser sorvida pela fase sólida, tal como se sua capacidade fosse infinita.

O retardamento, ou fator de retardamento, mencionado no início da seção 4.3, para solos saturados em condição de equilíbrio, é definido por

$$R = 1 + \frac{\rho}{\eta} K_d \quad (4.18)$$

onde

ρ – massa específica aparente do solo seco (M/L³)

η – porosidade do solo

R – fator de retardamento (adimensional)

4.5.2 – Isoterma de Freundlich

Uma isoterma de equilíbrio mais genérica é conhecida como isoterma de Freundlich e pode ser definida pela relação

$$S = KC^N \quad (4.19)$$

onde

K – proporcional à capacidade de sorção máxima do solo

N – declividade da curva, que reflete a intensidade de sorção com o aumento da concentração de equilíbrio

Os coeficientes K e N, de acordo com Borges (1996), são dependentes do soluto em questão, da natureza do meio poroso e das condições do ambiente.

Quando C for posto como uma função de S em escala normal, pode-se deduzir que o gráfico resultante será curvilíneo. Entretanto, é possível linearizar este gráfico utilizando-se da seguinte relação

$$\log S = \log K + N \log C \quad (4.20)$$

e traçando-se, dessa forma, o gráfico em escala logarítmica (figuras 4.5a e 4.5b). Uma outra observação da equação 4.19 leva à constatação de que, no caso em que o coeficiente N for igual a um, a relação torna-se linear em escala normal. De acordo com Mendonça (2000), trata-se de uma relação empírica em que os valores de K e N dependem diretamente das unidades de S e C.

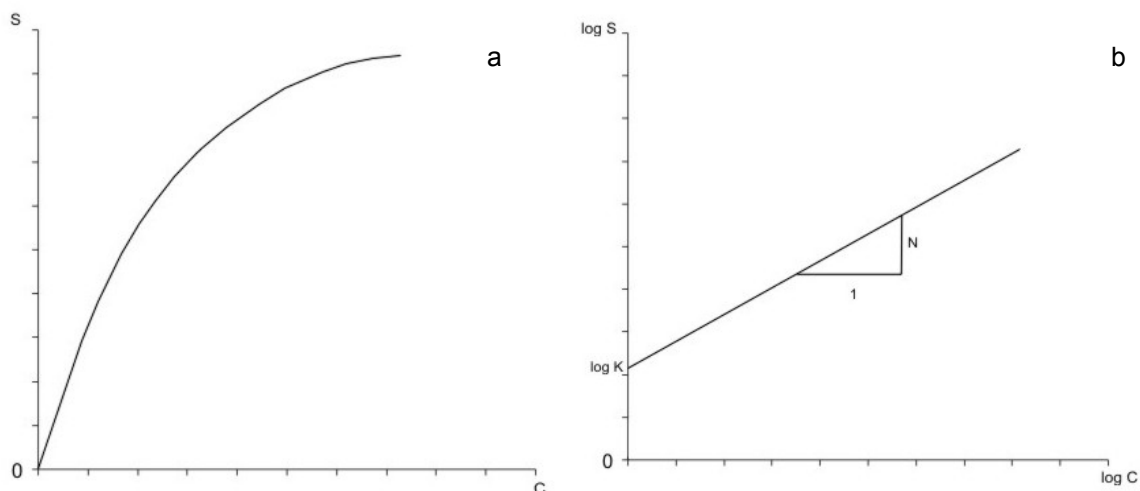


Figura 4.5 – Isoterma de Freundlich. a) Em escala normal e b) linearizada.

Este modelo porém, tal como aquele para a isoterma linear, não considera um limite superior para a quantidade de soluto que pode ser sorvida. Esta isoterma, entretanto, consiste em um bom ajuste para uma determinada faixa de variação da concentração (Borges, 1996).

4.5.3 – Isotherma de Langmuir

A isoterma de Langmuir foi desenvolvida com base no conceito de que uma superfície sólida possui um número finito de sítios de sorção, ou seja, quando todos estes locais estiverem ocupados, a superfície terá alcançado sua capacidade máxima de retenção e não mais adsorverá o soluto.

A equação matemática que representa este modelo tem a forma

$$S = \beta \left[\frac{\alpha C}{(1 + \alpha C)} \right] \quad (4.21)$$

e o gráfico de uma isoterma típica é indicado na figura 4.6a.

O fator de retardamento para a isoterma de Langmuir é calculado pela equação

$$R_d = 1 + \frac{\rho}{\eta} \left[\frac{\alpha \beta}{(1 + \alpha C)^2} \right] \quad (4.22)$$

e o coeficiente de distribuição para esta isoterma é

$$K_d = \frac{\alpha \beta}{(1 + \alpha C)^2} \quad (4.23)$$

onde

α – constante de adsorção relacionada à energia de ligação (M/L)

β – quantidade máxima de soluto que pode ser adsorvida pelo solo (M/M)

S – quantidade de soluto sorvida por massa unitária de solo (M/M)

C – concentração de equilíbrio da substância em solução (M/L³)

O valor de β é o limite superior para S , já que representa a adsorção máxima do elemento, determinada pelo número de sítios reativos de superfície de sorção (Bradl, 2004). Os parâmetros α e β podem ser calculados a partir de dados de adsorção, convertendo-se a equação 4.21 para a forma linear

$$\frac{C}{S} = \frac{1}{\alpha \beta} + \frac{C}{\beta} \quad (4.24)$$

e cujo gráfico está representado a seguir (figura 4.6b).

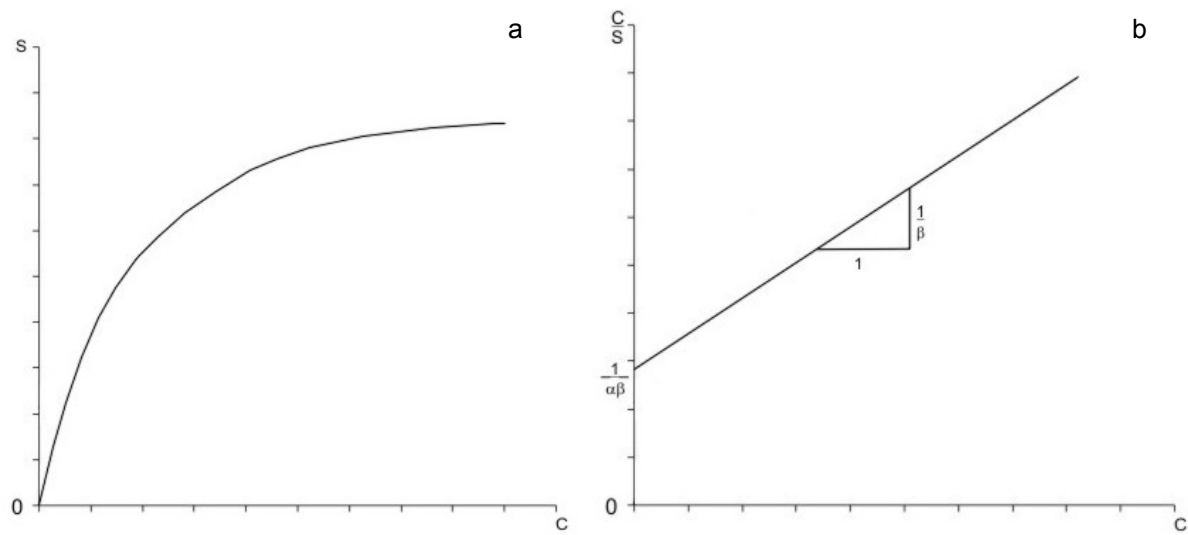


Figura 4.6 – Isotherma de Langmuir. a) Normal e b) linearizada.

5 – MATERIAIS E MÉTODOS

O solo utilizado neste estudo é exatamente o mesmo caracterizado por Silva (1997). As características pedológicas, granulométricas e a mineralogia da fração argila já haviam sido determinadas. Destarte, aqui se objetivou apenas a reproduzir esses dados, a fim de se dedicar maior tempo ao estudo proposto pelo presente trabalho. As características físico-químicas dos solos em questão foram determinadas com o suporte do projeto desenvolvido no setor de Geologia de Engenharia e Ambiental, do Departamento de Geologia da UFRJ, no qual este estudo está inserido.

5.1 – Coleta das amostras

Antecedendo a etapa laboratorial, realizou-se a coleta das amostras dos solos indeformados, provenientes da área da Fazenda Marambaia, localizada em Correias, município de Petrópolis – RJ. Estes devem ser indeformados, ou seja, sem que haja remobilização nem compactação do solo, a fim de que, durante o procedimento de laboratório, ao serem analisados, mantenham as características o mais semelhantemente possível do seu estado natural.

Desse modo, as amostras são retiradas diretamente do local, manualmente, abrindo-se uma trincheira com pá e picareta ao redor do ponto em que se pretende fazer a coleta (figura 5.1A) e cravando-se o amostrador de modo cuidadoso no solo, de forma que não ocorra a destruição do material. O método de coleta é mostrado na figura 5.1B.

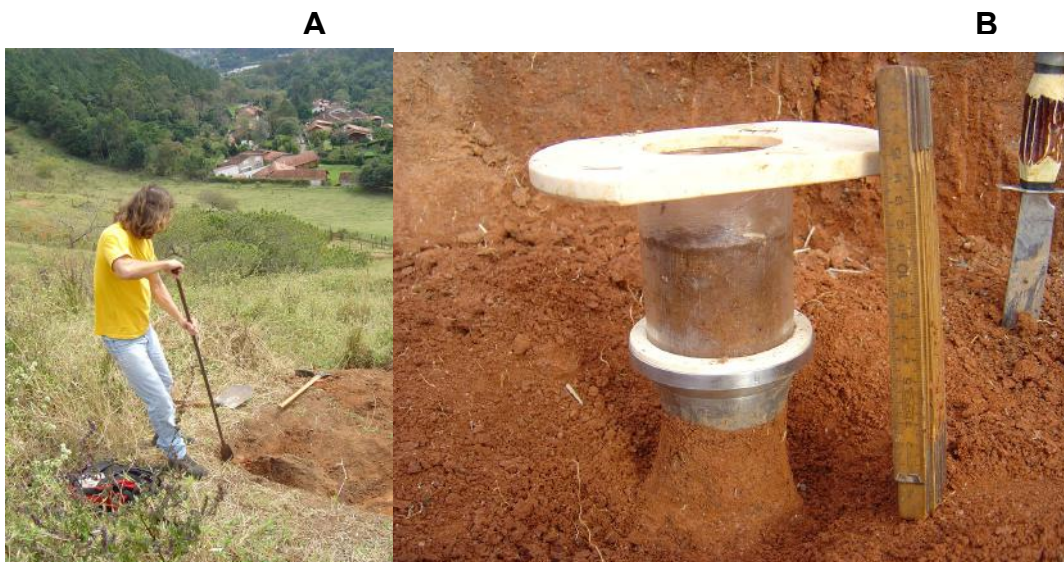


Figura 5.1 – A) abertura de trincheira e B) coleta de amostra no campo.

Foram, assim, retiradas amostras relativas aos horizontes A e B nas localidades referentes aos pontos 1, 2, 3 e 4, acondicionadas de maneira apropriada e encaminhadas ao Laboratório de Geotecnia da Puc-Rio para o propósito de realizar os ensaios de coluna.

5.2 – Características dos solos estudados

5.2.1 – Granulometria

Para a determinação da granulometria das amostras, utilizou-se o método da pipetagem, para argila dispersa em solução de hexametáfosfato de sódio e argila dispersa em água. A classificação textural foi determinada utilizando-se o Triângulo Americano das Classes Texturais, proposto pelo *Soil Survey Manual* e modificado pela Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (Silva, 1997). A tabela 5.1 apresenta os valores obtidos por Silva (2004) em seu estudo.

Os solos dos pontos um ao quatro apresentam no horizonte A uma pequena variação no percentual de areia. O topo da encosta contém 46,06 %, com este valor aumentando progressivamente até a sua base, no quarto ponto, com 55,82 % de areia. No que tange ao comportamento vertical da distribuição da fração arenosa, valores mais baixos ocorrem no horizonte B (Silva, 1997).

Quanto aos valores de silte, estes são mais elevados nas áreas correspondentes aos pontos um e dois, no horizonte B, enquanto que, nos pontos abaixo, os percentuais de silte aumentam no horizonte superficial.

Para os teores da fração argilosa ao longo da encosta, Silva (1997) constatou uma distribuição mais irregular, tanto lateralmente quanto em profundidade. Nas áreas referentes aos pontos um e dois ocorrem os maiores percentuais de argila nos horizontes superficiais, atingindo 35,51 % na superfície do primeiro ponto e decrescendo significativamente ao longo do perfil. No ponto seguinte, o valor superficial é de 24,76 %, também decrescendo verticalmente.

Nos pontos três e quatro, o inverso ocorre; os teores de argila crescem do topo para a base de seus perfis. No terceiro ponto o percentual de argila atinge 17,62 % no horizonte superficial, enquanto que no quarto ponto esse teor fica em torno de 23,77 %.

A relação silte/argila, a qual serve como base para se ter uma idéia do estágio de intemperismo presente em solos de região tropical, é visivelmente baixa. Na maioria dos horizontes observa-se um valor inferior a 0,7, sendo significativamente maior apenas no

horizonte B do ponto 2 e no horizonte A do ponto três. Esses resultados demonstram que os solos são essencialmente evoluídos pedologicamente.

Tabela 5.1 – Granulometria.

Horizonte	Cascalho	Areia total	Areia grossa	Areia fina	Silte	Argila	Silte/Argila
g/kg							
Ponto um							
A	33,0	460,6	352,1	108,5	151,3	355,1	0,43
B	66,0	407,9	319,9	88,0	189,4	336,7	0,56
Ponto dois							
A	101,0	471,8	334,2	137,5	179,6	247,6	0,73
B	77,0	385,5	250,9	134,7	320,9	216,5	1,48
Ponto três							
A	91,0	536,3	363,0	173,3	196,5	176,2	1,12
B	55,0	426,5	284,8	141,7	161,9	356,6	0,45
Ponto quatro							
A	49,1	558,2	441,7	116,5	155,0	237,7	0,65
B	21,4	470,2	368,4	101,8	116,9	391,4	0,30

Fonte: Silva (2005, no prelo), com modificações.

5.2.2 – Mineralogia da fração argila

A argila é a fração que confere ao solo importantes características tanto do ponto de vista químico como no que tange às suas propriedades físicas. A maioria dos minerais de argila é constituída de aluminossilicatos, cristalizando-se como filossilicatos. Entretanto, alguns argilominerais são silicatos de Mg ou de Fe, enquanto outros não são cristalinos, ou não são filossilicatos (Faure, 1998). Uma propriedade comum a todos esses minerais é o tamanho pequeno de seus cristais ou grãos, com diâmetros menores do que 2 μm .

Os argilominerais correspondentes aos filossilicatos consistem em dois tipos de camadas de composição química e coordenação distintas. Uma, é a camada tetraédrica (T), a qual é composta por tetraedros de sílica. A segunda camada consiste em hidróxidos de Al, com íons de Al^{+3} localizados nos centros de octaedros e assim chamada de camada octaédrica (O) (Faure, 1998). As camadas tetraédricas e octaédricas juntam-se para formar argilas 1:1 (T-O), 2:1 (T-O-T), ou argilas de camadas misturadas compostas de diferentes argilominerais 1:1 e 2:1 (Faure, *op. cit.*).

De acordo com Faure (1998), os argilominerais filossilicatos têm uma ampla variação em sua composição química em razão de o íon Al^{+3} das camadas octaédricas poder ser inteiramente ou parcialmente substituído por Fe^{+3} , Cr^{+3} , Fe^{+2} , Mg^{+2} , Zn^{+2} , Li^{+2} e muitos outros íons. Adicionalmente, alguns íons de Si^{+4} na camada tetraédrica são substituídos por Al^{+3} . Isto resulta num excesso de carga negativa, a qual é neutralizada pela adsorção de cátions às superfícies externas das camadas tetraédricas dos minerais de argila. Com algumas poucas exceções, as superfícies minerais não são muito seletivas e atraem cátions de diferentes elementos sem discriminação. Isto significa que tais cátions adsorvidos são trocáveis por outros em solução, dependendo primariamente de suas respectivas atividades. O fenômeno resultante da troca catiônica pode ser representado por uma simples reação de troca:



Tal processo é comumente conhecido como capacidade de troca catiônica (CTC). A tabela 5.2 mostra valores típicos da CTC para alguns argilominerais mais comuns.

Tabela 5.2 – Capacidade de Troca Catiônica (CTC) de alguns argilominerais.

<i>Mineral</i>	<i>CTC (meq/100g em pH =7)</i>
Caulinita	3 – 15
Clorita	10 – 40?
Ilita	10 – 40
Glauconita	11 – 20+
Esmectita (montmorilonita)	70 – 100
Vermiculita	100 – 150

Adaptado de Faure (1998).

Os procedimentos adotados para a análise da mineralogia da fração argila dos solos em questão, consistiram primeiramente na separação desta fração do solo pelo método da pipetagem. A dispersão do solo foi realizada com hidróxido de sódio (NaOH a 1N), separando-se a fração areia das frações silte e argila.

O estudo da fração argila foi efetuado através da Difração de Raios X, em amostra natural (sem tratamento) e amostras submetidas aos tratamentos de eliminação da matéria orgânica, utilizando-se água oxigenada como agente oxidante; remoção do ferro livre, pelo método do ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB); e saturação com cátions KCl e MgCl_2 (Jackson, 1969. *In*: Silva, 1997). As amostras saturadas com Mg^{+2}

sofreram solvatação com etileno glicol, para eventual expansão das lamelas de terminados argilominerais, enquanto que as saturadas com K^+ foram aquecidas a 550° C, como teste de contração para certos minerais de argila (Jackson, 1969. *In*: Silva, *op. cit.*).

Para a obtenção dos difratogramas, utilizou-se um difratômetro Rigaku – Termoflex, sistema 40 Geigerflex com contador proporcional, com radiações de tubo de cobre, corrente de tubo de 40 kV e 30 mA, filtro de níquel e velocidade de 1°/min.

De um modo geral, a vertente estudada é essencialmente caulinítica, uma vez que este argilomineral aparece em toda a seqüência com picos bem definidos (figuras 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5). Além da caulinita, aparece também goethita, apenas na amostra natural, ou seja, sem nenhum tratamento, a gibbsita, a qual possui picos mais definidos nas amostras correspondentes ao topo e ao terço médio (Silva, 1997) e clorita, naquelas referentes aos pontos 3 e 4.

A presença de illita nas amostras de solo foi confirmada pela manutenção dos picos em 10 e 3,38 Å após todos os tratamentos, permanecendo mesmo quando a amostra foi aquecida a 550° C. (Silva, 1997). Detectou-se a presença desse argilomineral nas localidades correspondentes aos pontos 2, 3 e 4, conforme pode se observar nas figuras 5.3, 5.4 e 5.5.

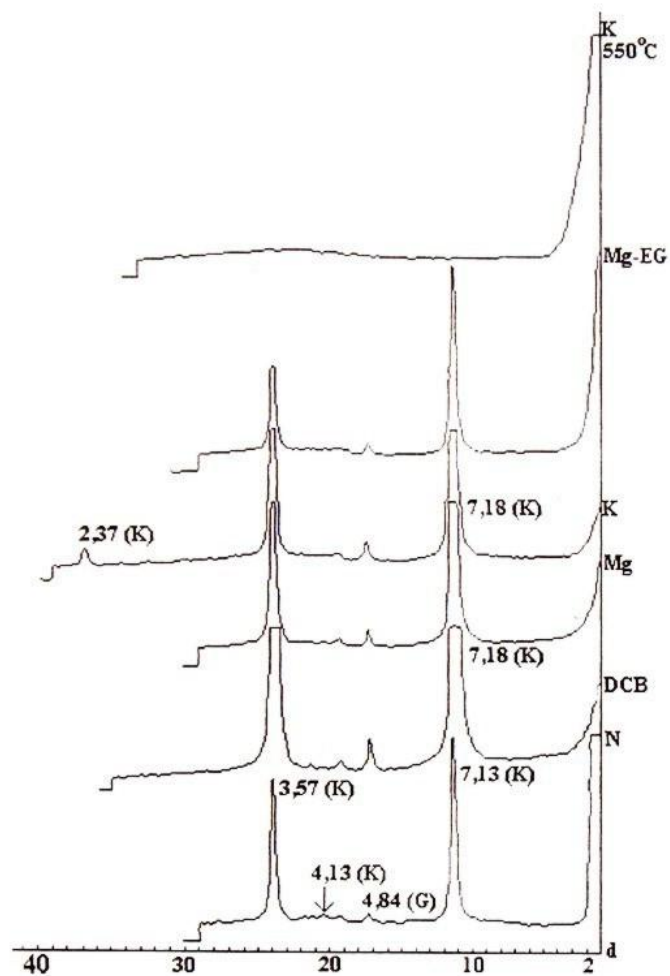


Figura 5.2 – Difratoograma de raios-X (valores de d em Å). Fração argila natural – N; desferrificada – DCB; saturada com magnésio – Mg; saturada com potássio – K; saturada com Mg e etileno glicol – Mg-EG; saturada com K e aquecida a 550° C. Amostra de solo do ponto 1, horizonte B.
(K): caulinita; (G): gibbsita.
Fonte: Silva (1997).

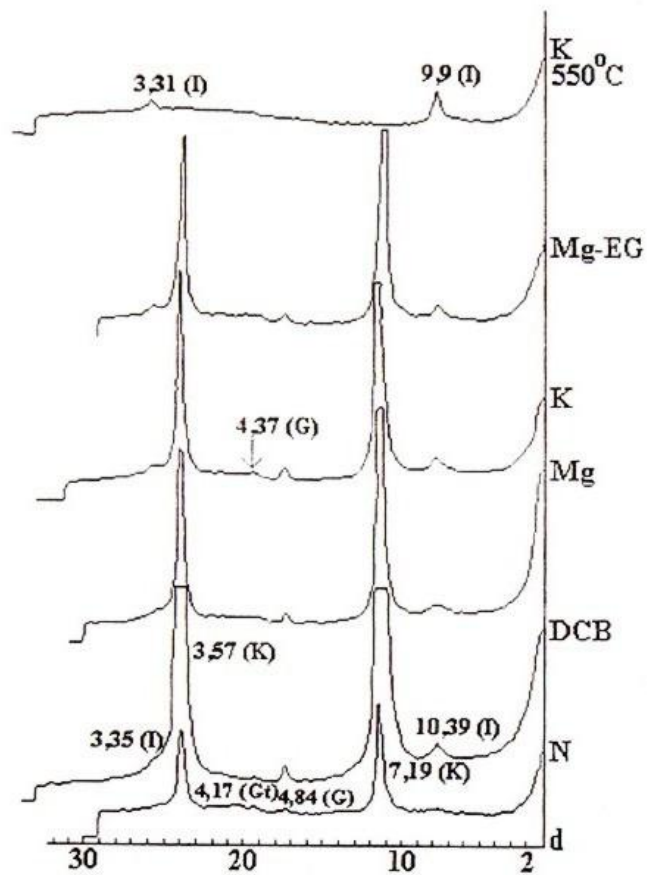


Figura 5.3 – Difratoograma de raios-X (valores de d em Å). Fração argila natural – N; desferrificada – DCB; saturada com magnésio – Mg; saturada com potássio – K; saturada com Mg e etileno glicol – Mg-EG; saturada com K e aquecida a 550° C. Amostra de solo do ponto 2, horizonte B. (I): illita; (K): caulinita; (G): gibbsita; (Gt): goethita. Fonte: Silva (1997).

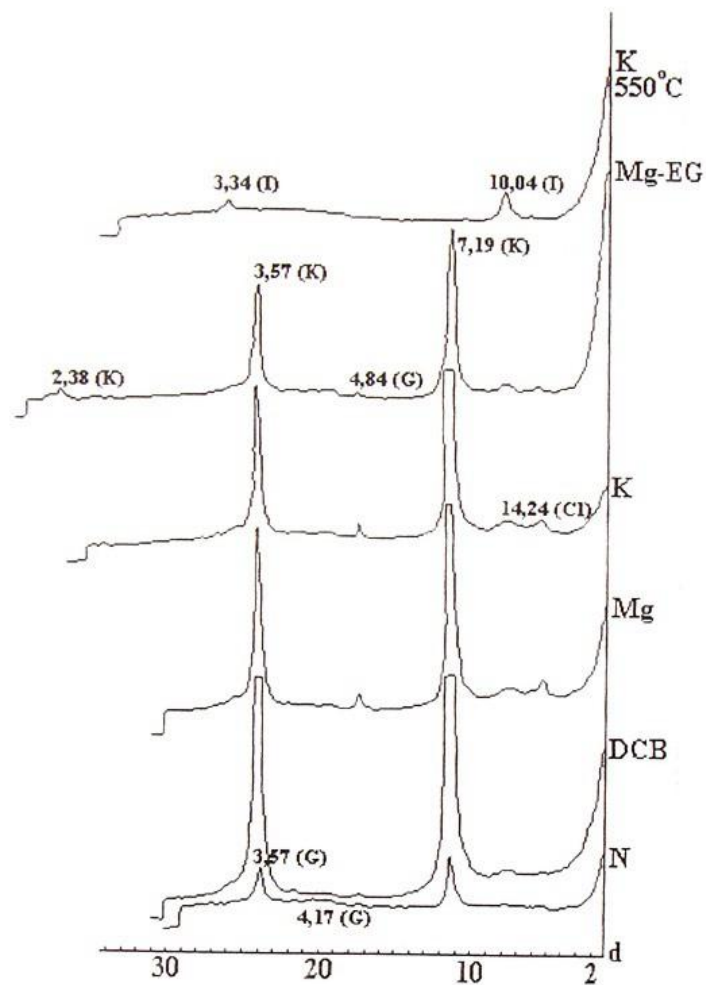


Figura 5.4 – Difratoograma de raios-X (valores de d em Å). Fração argila natural – N; desferrificada – DCB; saturada com magnésio – Mg; saturada com potássio – K; saturada com Mg e etileno glicol – Mg-EG; saturada com K e aquecida a 550° C. Amostra de solo do ponto 3, horizonte B.
(I): illita; (K): caulinita; (G): gibbsita; (Cl): clorita.
Fonte: Silva (1997).

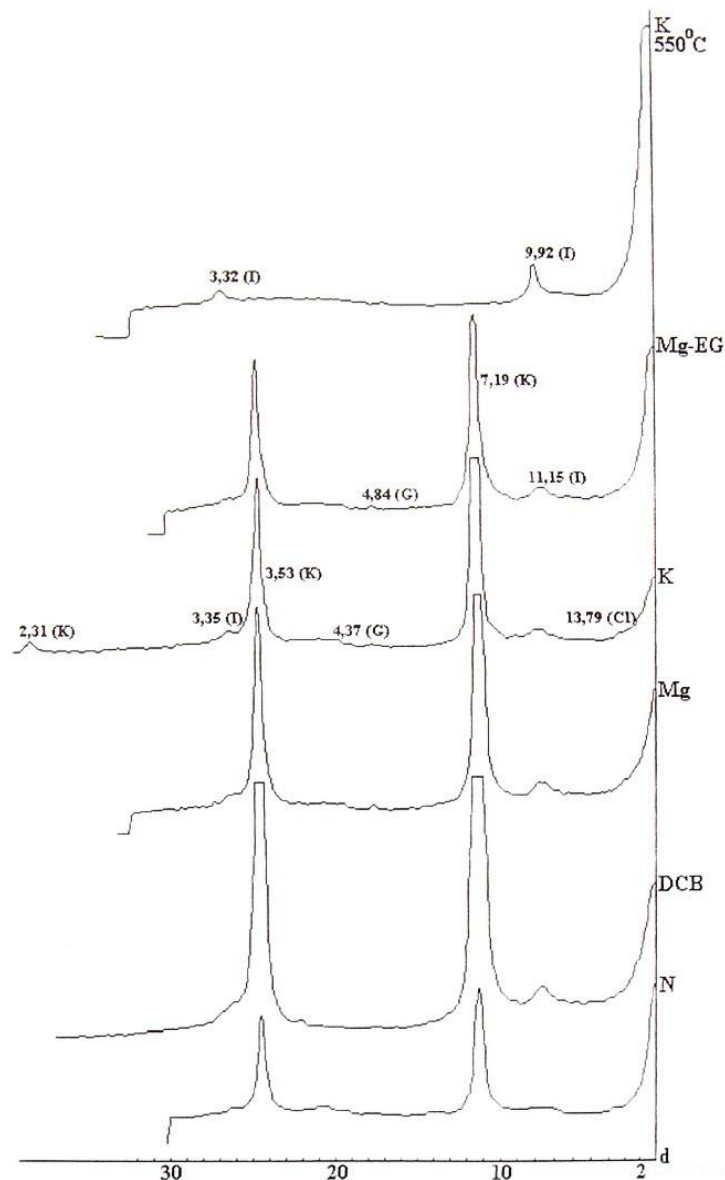


Figura 5.5 – Difratoograma de raios-X (valores de d em Å). Fração argila natural – N; desferrificada – DCB; saturada com magnésio – Mg; saturada com potássio – K; saturada com Mg e etileno glicol – Mg-EG; saturada com K e aquecida a 550° C. Amostra de solo do ponto 4, horizonte B. (I): illita; (K): caulinita; (G): gibbsita; (Cl): clorita. Fonte: Silva (1997).

5.2.3 – Características físico-químicas

As análises químicas dos solos são importantes para o conhecimento das características naturais das amostras destes antes de entrarem em contato com o material contaminante, a fim de que se possa compreender como o solo se comportará

sob sua presença. Com este propósito, a tabela 5.3 mostra a determinação do pH, dos valores de acidez trocável ($H^+ + Al^{+3}$), das concentrações dos elementos indicados, do teor de matéria orgânica e os cálculos dos valores da soma de bases, da capacidade de troca catiônica e da saturação por bases. Essas análises foram realizadas pelo laboratório Unithal – Laboratório Agrônômico, o qual empregou os métodos analíticos segundo o Manual de Métodos de Análise de Solos, Embrapa (1997).

A partir dos resultados de pH em água e em cloreto de potássio (KCl), calculou-se o ΔpH dos solos (Silva, 1997). Este parâmetro é útil no estudo da magnitude e sinal das cargas existentes na superfície das partículas. Valores positivos de ΔpH indicam a predominância de cargas positivas e vice-versa (Luchese *et al.*, 2001. *In*: Alamino, 2004). O pH dos solos em questão varia de moderadamente a fortemente ácido. Em seu estudo, Silva (*op. cit.*) ressalta que, por meio da correlação de pH em água e em KCl, há o predomínio de carga líquida negativa nos colóides, de onde se conclui que a capacidade de retenção de cátions é maior, em detrimento dos ânions, conforme pode se observar na tabela 5.3.

Ainda observando-se essa mesma tabela, nota-se que os teores de matéria orgânica e os valores de CTC são significativamente baixos, indicando a tendência de os horizontes estudados terem baixa capacidade para a fixação de íons. Pode-se notar ainda, que a concentração de Ca, Mg, K e P é sempre mais alta no horizonte A, refletindo, possivelmente, o intenso manejo o qual a área está sujeita com a aplicação periódica de fertilizantes.

A análise para a determinação das concentrações de Cd, Cu e Zn presentes nos solos antes da aplicação dos fertilizantes foi realizada pelo laboratório Analytical Solutions. A tabela 5.4 apresenta esses resultados para os pontos estudados. O ponto P0 refere-se a uma área de mata preservada no interior da fazenda, próximo à vertente de estudo, onde nunca se aplicou fertilizantes, e é indicado a modo de comparação com os outros pontos. Para a obtenção destes resultados analíticos, o laboratório seguiu os protocolos US-EPA-SW 846.

Tabela 5.3 – Características físico-químicas dos solos.

Horizonte	pH*		ΔpH*	H+Al	H	Al	Ca	Mg	K	P	C	M.O.	cmol/kg		V
	KCl	H ₂ O											SB	CTC	
Ponto 1															
A	4,39	5,07	-0,68	4,0	4,0	ALD	1,0	0,8	0,40	2,0	20,0	3,4	2,20	6,20	35,48
B	4,48	4,80	-0,32	2,8	2,6	0,2	0,2	0,1	0,13	1,0	7,0	1,2	0,43	3,23	13,31
Ponto 2															
A	4,03	4,77	-0,74	4,2	3,9	0,3	0,9	0,5	0,24	2,0	16,0	2,8	1,64	5,84	28,08
B	4,09	5,02	-0,93	2,5	2,4	0,1	0,5	0,2	0,09	1,0	7,0	1,2	0,79	3,29	24,01
Ponto 3															
A	4,34	5,04	-0,70	4,2	4,1	0,1	1,4	0,7	0,23	3,0	20,0	3,4	2,33	6,53	35,68
B	4,34	5,37	-1,03	2,4	2,4	ALD	1,0	0,3	0,08	1,0	7,0	1,2	1,38	3,78	36,51
Ponto 4															
A	4,32	4,98	-0,66	1,6	1,6	ALD	4,0	1,2	0,42	5,0	16,0	2,8	5,62	7,22	55,61
B	4,27	5,34	-1,07	1,7	1,7	ALD	1,4	0,5	0,23	1,0	6,0	1,0	2,13	3,83	44,30

M.O.: matéria orgânica

SB: soma de bases = Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^{+2}

CTC: capacidade de troca catiônica = $SB + H^+ + Al^{+3}$

V: saturação por bases = $SB \times 100/CTC$

ALD: Abaixo do Limite de Detecção

*Fonte: Silva (1997).

Tabela 5.4 – Concentrações iniciais de Cd, Cu e Zn nos solos estudados.

Elemento	P0-HA	P0-HB	P1-HA	P1-HB	P2-HA	P2-HB	P3-HA	P3-HB	P4-HA	P4-HB
(mg/kg)										
Cádmio	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Cobre	nd	nd	nd	nd	0,75	nd	0,67	0,65	1,99	nd
Zinco	6,89	2,81	7,93	5,31	28,70	21,00	22,00	16,70	31,90	23,90

nd – não detectado

5.3 – Equipamento para os ensaios de coluna

O equipamento para a realização dos ensaios foi desenvolvido no Laboratório de Geotecnia da Puc-Rio e é o mesmo utilizado por Demuelenaere (2004). É formado por dois frascos de Mariotte (figura 5.6), os quais permitem a manutenção de uma carga constante do influente, cada um abastecendo duas colunas de acrílico com a solução contaminante (figura 5.7), totalizando quatro ensaios realizados simultaneamente. Foi estabelecido, desta maneira, um gradiente uniforme baixo, $i=4$, com o intuito de não proporcionar uma vazão muito rápida.

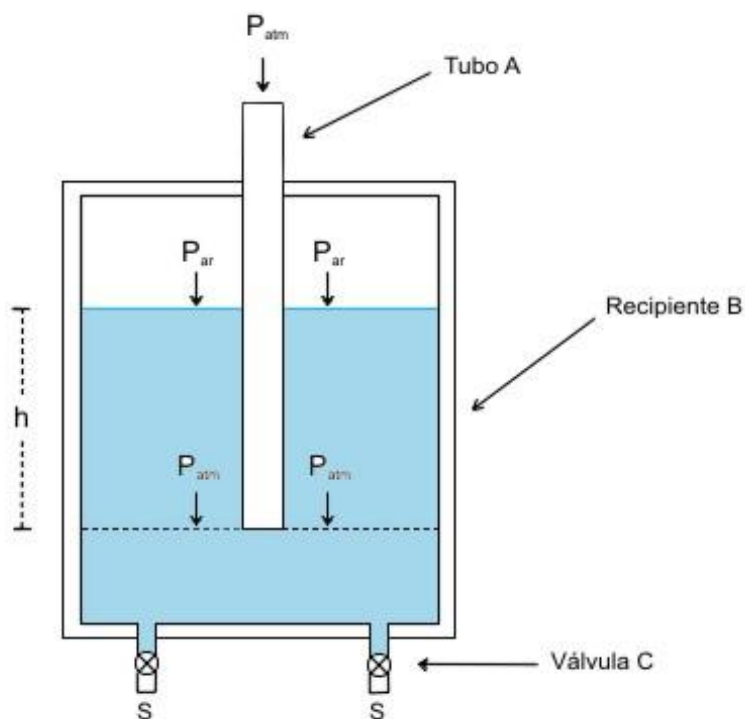


Figura 5.6 – O frasco de Mariotte. Consiste de um tubo A imerso dentro do líquido contido no recipiente B, o qual possui duas saídas S em sua base, munidas cada uma de uma válvula C. O aparato mantém uma carga constante delimitada a partir da base do tubo contido em seu interior.

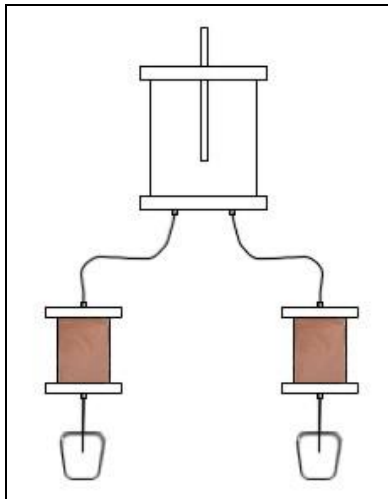


Figura 5.7 – Representação esquemática do ensaio de coluna.

Cada cilindro de acrílico contém um solo a ser analisado. O solo é indeformado, de modo que as suas características de permeabilidade sejam mantidas tais como as encontradas em condições naturais. Com o fim de distribuir melhor a profusão do líquido através das colunas, utilizou-se também, discos perfurados de acrílico junto com papel filtro, no topo e na base das amostras. A figura 5.8 indica o material que compõe uma coluna.



Figura 5.8 – Material do permeâmetro. A partir do topo à esquerda e em sentido horário: disco perfurado de acrílico, coluna de acrílico, base e topo do permeâmetro.

Os cilindros de acrílico têm, em média, 6,9 cm de diâmetro interno por 10 cm de altura e, conseqüentemente, um volume interno de cerca de 373 cm³.

6 – ENSAIOS DE COLUNA

6.1 – Introdução

O ensaio de coluna é um procedimento que permite descrever os mecanismos de transporte e de interação química de uma solução com o solo, em condições de laboratório controladas. Espera-se que a concentração de uma solução sofra alterações à medida que esta percola através do corpo de prova, de modo que se realiza a coleta do efluente repetidas vezes a fim de se determinar a nova concentração e os mecanismos supracitados.

6.2 – A solução utilizada e análises químicas

A concentração das soluções empregadas nos ensaios foi determinada a partir de uma aproximação do que se costuma aplicar de fertilizante na área estudada. As recomendações de adubação da própria Fazenda Marambaia são dadas em quilograma por hectare (tabela 6.1). A quantidade aplicada manualmente, entretanto, é da ordem de 137,94g de fertilizante NPK e 50,55g de fertilizante superfosfato. Este último é aplicado em proporções diferentes nas áreas referentes aos pontos 1, 2 e 3 (correspondendo ao valor anterior) e na área correspondente ao ponto 4, aqui equivalendo à metade da aplicação nas anteriores, conforme se observa na tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Recomendações de adubação da Fz. Marambaia.

Área	Adubação de cobertura kg/ha
P4	200kg de NPK + 50kg de superfosfato simples
P1, P2, P3	200kg de NPK + 100kg de superfosfato simples

Destarte, encomendou-se uma análise à empresa Analytical Solutions para a determinação das concentrações de metais presentes nestes fertilizantes (tabela 6.2). Para essa análise, o laboratório empregou a técnica de espectrofotometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido (ICP-OES), equipamento marca Perkin-Elmer, modelo Optima 2000.

A partir destes dados e conhecendo-se a proporção de fertilizante normalmente aplicado nos solos estudados, preparou-se soluções nas concentrações representativas do material fertilizante.

Tabela 6.2 – Concentrações detectadas dos metais presentes nos fertilizantes aplicados na área de estudo.

PARÂMETRO	<i>Sup. Simples</i> (mg/kg)	<i>NPK</i> (mg/kg)
Cobre	38,3	1,46
Cádmio	0,66	0,63
Zinco	43,1	1,07

De posse dessas informações, foram preparadas duas soluções diferentes, com concentrações distintas de Cu, Cd e Zn em cada uma delas. As soluções foram preparadas a partir de sulfato de cobre penta-hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), sulfato de cádmio oito terços hidratado ($\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$) e sulfato de zinco hepta-hidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Mediu-se também o pH destas soluções, utilizando-se um potenciômetro Digimed, aferido com solução tampão de pH 4,0 e pH 7,0. A tabela 6.3 mostra esses valores e as respectivas amostras onde estas soluções foram aplicadas.

Tabela 6.3 – Características iniciais das soluções utilizadas.

<i>Amostra</i>	<i>C₀ Cu</i> (mg/L)	<i>C₀ Cd</i> (mg/L)	<i>C₀ Zn</i> (mg/L)	<i>pH da</i> <i>solução</i>
P1 - Hor. A	2,14	0,12	2,33	5,07
P1 - Hor. B	2,14	0,12	2,33	5,07
P2 - Hor. A	2,14	0,12	2,33	5,07
P2 - Hor. B	2,14	0,12	2,33	5,07
P3 - Hor. A	2,14	0,12	2,33	5,07
P3 - Hor. B	2,14	0,12	2,33	5,07
P4 - Hor. A	1,17	0,09	1,24	5,3
P4 - Hor. B	1,17	0,09	1,24	5,3

6.3 – Parâmetro para o preparo das soluções contaminantes

Os metais tratados neste estudo são originários de material fertilizante, aplicado na Fazenda Marambaia. A concentração das soluções utilizadas encerra a relação entre estes elementos contidos nos fertilizantes, conforme indicado na tabela 6.2, mostrada acima, e a quantidade destes últimos aplicada no local.

Dessa maneira, segue abaixo um breve comentário sobre os tipos de fertilizantes aplicados na região e sua relação com os resíduos considerados poluentes.

6.3.1 – Fertilizantes de nutrientes primários

O fosfato é um nutriente primário cujo conteúdo em fertilizantes é medido pelo óxido de fósforo disponível (P_2O_5). Exemplos de fertilizantes de fósforo são fosfatos de cálcio, fosfatos de amônia, polifosfatos e superfosfatos. Os fertilizantes NPK, por sua vez, também são considerados fertilizantes primários, de múltiplos nutrientes, que contém qualquer combinação de nitrogênio, fósforo e potássio (NPK, NP, NK ou PK).

O uso de fertilizantes fosfatados é uma importante forma de contribuição para a contaminação de Cd no solo, podendo conter ainda diferentes quantidades de outros metais pesados. Estes metais podem ser originários da rocha fosfática, e muitos desses elementos permanecem no fosfato durante o processo de beneficiamento (USEPA, 1999). Outros fertilizantes inorgânicos, como o NPK, também podem conter metais pesados em diferentes proporções (Nicholson, 2003; USEPA, 1999).

Contaminantes originários de algum produto fertilizante são, segundo definição da USEPA (1999), constituintes ou componentes deste produto que não são parte da análise garantida e/ou não são macronutriente (primário ou secundário); não são micronutriente; não são necessários à nutrição do vegetal (e.g., cádmio, chumbo, arsênio, mercúrio, radionuclídeos, dioxinas) e; podem ser essenciais para algumas plantas (e humanos) em níveis baixos ou em um estado de oxidação mas, tóxicos em níveis mais elevados ou num diferente estado de oxidação (e.g., cromo, níquel, vanádio, cobre, zinco). Constituintes contaminantes estão naturalmente presentes em fertilizantes inorgânicos de minério e em rejeitos industriais reprocessados para fertilizantes.

Todos os metais estudados aqui se enquadram em pelo menos uma categoria descrita acima.

6.4 – Ensaio

Posteriormente à etapa de campo, seguiu-se a fase laboratorial. Antes de iniciar o ensaio de coluna propriamente dito, reservou-se parte das amostras coletadas para a medição do peso úmido, peso seco, teor de umidade dos solos e o subsequente cálculo dos valores de volume de vazios, índice de vazios e grau de saturação. Determinar estes valores é importante para a realização de outras etapas.

Para a determinação dessas características, primeiro pesa-se a amostra de solo em balança de precisão e se obtém o seu peso úmido. Determina-se também o volume total da mesma, correspondente ao volume interno do cilindro de acrílico. Então, a parte previamente reservada dos solos, citada acima, é pesada e levada a uma estufa, aquecida a 105° C e retirada depois de 24 horas. Após esse intervalo, pesa-se novamente este solo, obtendo-se agora apenas o peso de sólidos. A diferença entre o resultado desta última pesagem e da anterior resulta no peso de água presente no solo. De posse desses dados, pode-se determinar o teor de umidade do solo, cuja relação é apresentada no Anexo 1. Com esses valores, é possível calcular o volume de vazios do solo, importante para estabelecer o parâmetro de controle para a correta realização do ensaio de coluna.

A seguir, no início do ensaio de coluna, se objetivou estabelecer a saturação com água das amostras de solo. Para tal, induziu-se um fluxo ascendente, de maneira a expulsar o ar dos interstícios, com água destilada, preenchendo, então, todo o volume de vazios dos solos, como observado na figura 6.1. A indicação da saturação é obtida após se percolar através de uma coluna, diversos volumes de vazios do solo em questão, com a água destilada. Destarte, traçam-se gráficos de volume percolado *versus* tempo e, ao atingir um equilíbrio na vazão, conclui-se que a amostra está saturada. Esses gráficos estão apresentados no capítulo seguinte.



Figura 6.1 – Saturação dos solos com água destilada.

Prosseguindo o ensaio após a saturação das amostras, substituiu-se a água destilada pelas soluções contaminantes e inverteu-se o sentido do fluxo, sendo agora descendente, do modo como ocorre em condições de campo (figura 6.2). Em função do número limitado de frascos para a coleta dos efluentes e do pouco tempo disponível, uma vez que este tipo de ensaio pode ser muito longo, permitiu-se que as soluções percolassem através dos solos um total de 15 vezes os seus respectivos volumes de vazios, depois do que foi encerrado o mesmo. Após cada volume de vazios percolado pelas soluções, amostras de 80mL eram acondicionadas em frascos estéreis e guardadas para análise.



Figura 6.2 – Coleta dos efluentes, com fluxo descendente.

Ao término desta etapa, as concentrações dos metais em questão, nas soluções recolhidas em cada frasco, foram determinadas por meio de espectrofotometria de absorção atômica com sistema de atomização por chama (FAAS), utilizando-se o espectrofotômetro de absorção atômica, marca GBC, modelo 908AA, do Setor de Geologia de Engenharia e Ambiental da UFRJ (figura 6.3).



Figura 6.3 – Instrumento de absorção atômica.

Conhecendo-se o valor da concentração em cada coleta, chamada também de concentração da solução efluente (C_e), por ser aquela resultante da percolação da solução inicial (C_o) através do solo, pode-se determinar a proporção de soluto retido neste último, por meio da equação

$$S = \left[\int_{t_o}^t (C_o - C) dt \right] \times \left(\frac{Q}{m} \right) \quad (6.1)$$

onde

S – quantidade de soluto sorvida por massa unitária de solo (M/M)

C_o – concentração da solução influente (M/L^3)

C – concentração da solução efluente (M/L^3)

t – tempo de chegada da solução ou instante de *breakthrough* (T)

Q – vazão observada (L^3/T)

m – massa do solo (M)

Obtendo-se o parâmetro S , é possível então, construir as isotermas de sorção e determinar o modelo que melhor explica o comportamento de interação entre o solo em questão e a solução utilizada. Para este fim, é preciso ajustar os dados experimentais às curvas teóricas, valendo-se do método de regressão linear simples. Assim, os modelos empregados foram o linear, o de Freundlich e o de Langmuir. Esses dados são apresentados e discutidos no capítulo a seguir.

7 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados das determinações das características físicas dos solos estudados, dos ensaios de coluna, bem como discutidas as análises realizadas por absorção atômica com o método da chama das amostras do material efluente.

7.1 – Propriedades físicas dos solos e ensaios de coluna

Estes ensaios foram realizados com o intuito de verificar o comportamento dos metais zinco, cádmio e cobre nos solos estudados.

Conforme já foi dito, o procedimento inicial consistiu na determinação de diversos atributos físicos dos solos estudados e, em seguida, na tentativa de se atingir o valor máximo de saturação das amostras de solo. A tabela 7.1 faz a correspondência entre as colunas do procedimento experimental com as amostras de solos, enquanto a tabela 7.2 apresenta as características determinadas nessa etapa e as figuras 7.1, 7.2 e 7.3 mostram a evolução da vazão, obtida com um gradiente igual a quatro, para os solos das colunas 1, 2 e 3.

Tabela 7.1 – Colunas e as amostras de solo correspondentes.

Coluna	Amostra
Coluna 1	P4-Horizonte B
Coluna 2	P4-Horizonte A
Coluna 3	P3-Horizonte B
Coluna 4	P3-Horizonte A
Coluna 5	P1-Horizonte A
Coluna 6	P1-Horizonte B
Coluna 7	P2-Horizonte A
Coluna 8	P2-Horizonte B

Tabela 7.2 – Atributos físicos dos solos estudados.

Características	P1 – H A	P1 – H B	P2 – H A	P2 – H B	P3 – H A	P3 – H B	P4 – H A	P4 – H B
Peso úmido P_U (g)	588,43	633,76	629,96	671,81	558,69	611,01	627,55	620,42
Volume total V_{total} (cm ³)	384,65	384,65	374,71	373,93	364,50	360,90	362,70	371,60
Umidade w (%)	22,42	21,61	20,28	20,11	11,73	10,55	17,64	13,01
Peso seco P_S (g)	480,66	521,14	523,74	559,33	526,89	552,70	533,45	549,00
Volume seco V_S (cm ³)	184,87	200,44	201,44	215,13	202,65	212,58	205,17	211,15
Volume de vazios V_V (cm ³)	199,98	184,41	173,27	158,80	161,85	148,32	157,53	160,45
Peso específico γ (kN/m ³)	15,3	16,5	16,8	18,0	16,1	16,9	17,3	16,7
Índice de vazios e	1,082	0,920	0,860	0,738	0,799	0,698	0,768	0,759
Porosidade η	0,520	0,480	0,462	0,425	0,444	0,411	0,434	0,432
Grau de saturação S (%)	53,87	61,07	61,31	70,85	38,17	39,30	59,72	44,57
Densidade dos sólidos G	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60

Para a obtenção dos valores indicados acima se determinou, primeiramente, o valor do peso úmido, peso seco, volume total e umidade das amostras, conforme mencionado no capítulo anterior e, em seguida, utilizou-se das relações mostradas em anexo para o cálculo desses outros atributos.

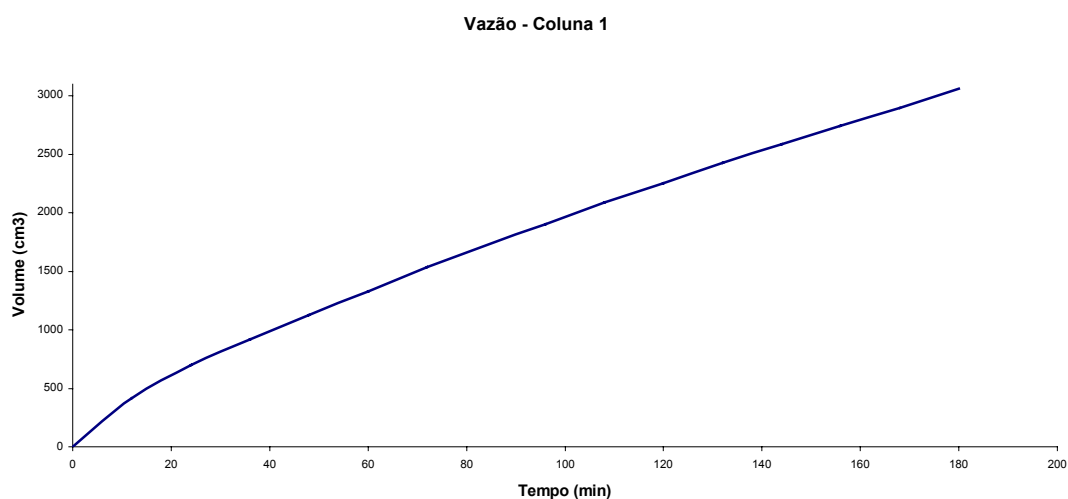


Figura 7.1 – Saturação das colunas com H₂O destilada – Volume percolado X Tempo. Coluna 1.

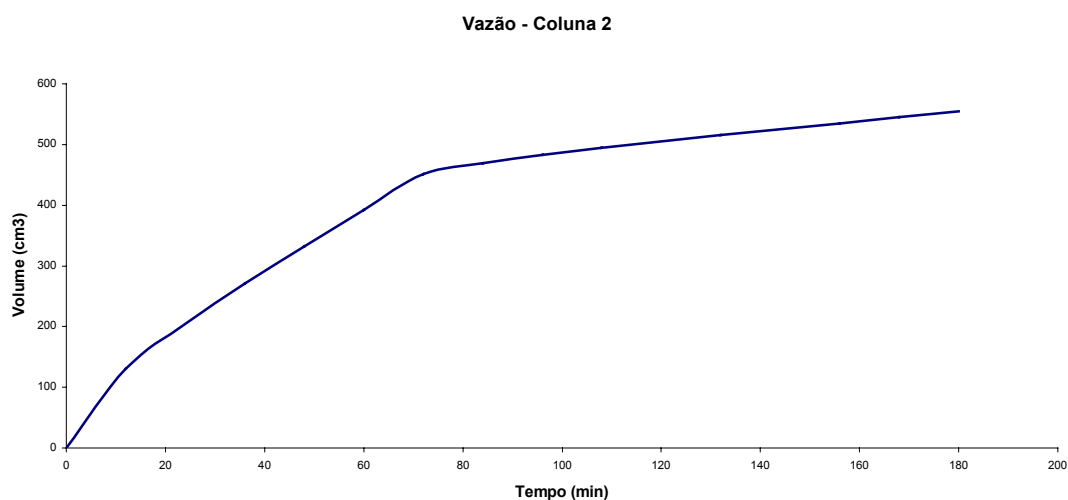


Figura 7.2 – Saturação das colunas com H₂O destilada – Volume percolado X Tempo. Coluna 2.

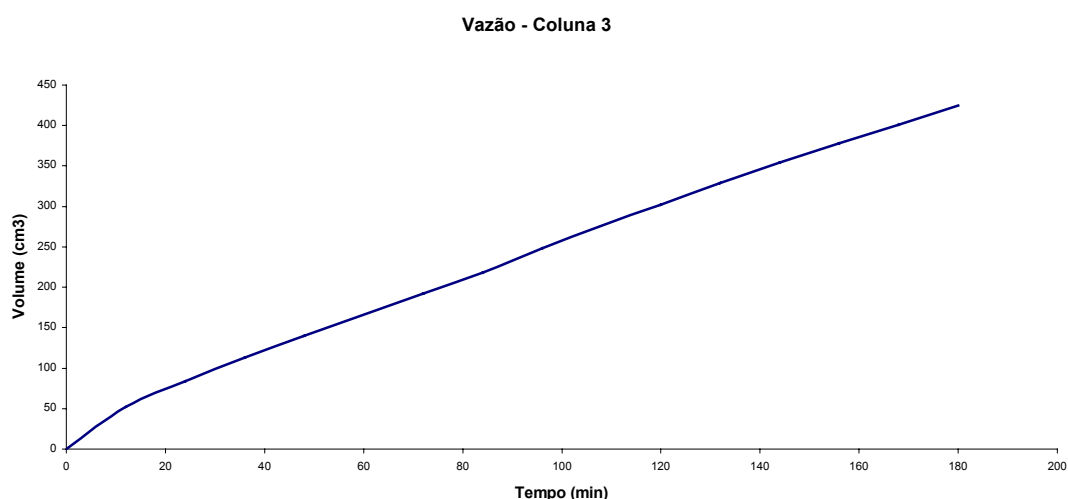


Figura 7.3 – Saturação das colunas com H₂O destilada – Volume percolado X Tempo. Coluna 3.

As colunas 4 e 5 tiveram vazão muito lenta, de modo que se permitiu a passagem de água destilada durante horas seguidas, de um dia para outro, dia após dia, sem interrupção, não sendo possível a construção de gráficos Volume X Tempo, apenas o cálculo da vazão média durante o tempo total de passagem. Para as colunas 6, 7 e 8, também apenas se calculou o valor médio das respectivas vazões.

Nas três primeiras colunas, se considerou somente os valores relativos às seis últimas observações (os quais indicavam valores próximos de um equilíbrio) para a determinação da vazão. As tabelas 7.3 e 7.4 apresentam, respectivamente, os valores

observados para a vazão e a condutividade hidráulica dos solos. Esta última foi determinada empregando-se a relação vista no Anexo 1.

Tabela 7.3 – Vazão dos solos.

Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3	Coluna 4	Coluna 5	Coluna 6	Coluna 7	Coluna 8
13,56 mL/min	0,83 mL/min	2,07 mL/min	0,27 mL/min	0,36 mL/min	11,28 mL/min	25,66 mL/min	9,51 mL/min

Tabela 7.4 – Condutividade Hidráulica dos solos.

Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3	Coluna 4	Coluna 5	Coluna 6	Coluna 7	Coluna 8
5,47 cm/h	0,34 cm/h	0,86 cm/h	0,11 cm/h	0,14 cm/h	4,40 cm/h	10,33 cm/h	3,82 cm/h

7.2 – Análise e interpretação do material efluente

A etapa seguinte do ensaio de coluna consistiu na passagem das soluções contaminantes. Para todos os solos se coletou um total de 15 vezes o material efluente, este que foi então analisado com o propósito de se determinar o grau de interação entre as espécies químicas utilizadas e os horizontes de solos e, finalmente, concluir se a área de estudo está, de alguma forma, sujeita à contaminação por estes elementos. Todos os dados produzidos em decorrência dessas análises estão apresentados no Anexo 2 (b).

Pode-se dizer, de antemão, que todos os solos estudados apresentaram comportamento semelhante com relação ao cobre, revelando que parte deste metal permaneceu sorvida nos solos, com a ressalva de que os horizontes A o retiveram mais do que os respectivos horizontes B, em todas as situações.

Quanto ao zinco e ao cádmio, estes metais demonstraram comportamento mais heterogêneo no que tange às amostras analisadas. O primeiro não foi detectado de forma relevante em quatro (P3 – HA, P3 – HB, P4 – HA e P4 – HB), das oito amostras de solo, de forma que não se adotou modelo algum para explicar seu comportamento nessas situações. Para o solo P3 – HA, por exemplo, detectou-se o zinco apenas em duas amostras, do total de quinze coletadas, do material efluente. Em virtude de apenas dois pontos não serem o bastante para se aplicar qualquer modelo de isoterma, optou-se por

adotar nenhum, já que com dois pontos, ou três, considerando o de concentração igual a zero, na origem, pode-se obter um ajuste de reta quase perfeito, o que não é aplicável numa situação de tão pouca expressividade. Sabe-se, contudo, e em razão desse fato, que ocorreu sorção significativa do metal nessas amostras. O cádmio, de maneira semelhante, também não foi detectado de maneira que pudesse indicar qualquer representatividade do todo em duas outras amostras de solo diferentes das anteriores (em P2 – HA e P2 – HB), de modo que, nesses dois outros casos, nenhum modelo poderia ser aplicado satisfatoriamente.

Com relação ao emprego de modelos para se definir esse comportamento dos metais nos horizontes estudados, foram utilizadas as isotermas linear, de Freundlich e Langmuir, conforme já mencionado. As isotermas de Langmuir, de um modo geral, apresentaram os melhores ajustes, de forma tal que se optou por esse modelo na maioria das vezes para a interpretação dos resultados. Em duas únicas situações o modelo linear prevaleceu sobre o anterior, casos em que foi adotado em detrimento deste. O modelo de Freundlich não resultou em boas aproximações aos dados experimentais, de maneira que não foi utilizado.

A seguir, são apresentados os gráficos utilizados nestes resultados. Para referência e comparação, todos os outros modelos não empregados, bem como todos os dados de concentrações obtidas durante os ensaios de coluna e outros parâmetros para a elaboração desses modelos podem ser encontrados no Anexo 2.

Com base no gráfico da figura 7.4, o qual reúne todas as amostras de solo analisado, é possível perceber que houve uma tendência de o cobre ser preferencialmente mais retido nos horizontes A em geral, conforme era de se esperar, já que contêm mais matéria orgânica do que os horizontes B. Comparando os pontos estudados, pelo gráfico também é visível que as amostras relativas a P4 e a P3 retiveram mais este metal que nas outras referentes aos dois pontos mais ao topo da encosta, relativamente aos dois horizontes, A e B, em conjunto. Ainda observando o mesmo gráfico, fica também muito nítido de se ver que P1 – HA reteve de modo muito mais significativo uma proporção maior de cobre se comparado ao horizonte inferior, P1 – HB.

Por outro lado, é preciso ressaltar que para as amostras P4 – HA e P4 – HB a solução empregada foi cerca de um ppm menos concentrada que para as outras, conforme explicado no capítulo anterior. Ainda assim, é possível notar que a capacidade de sorção em todas essas amostras não é elevada, mesmo em se tratando das baixas concentrações de cobre utilizadas.

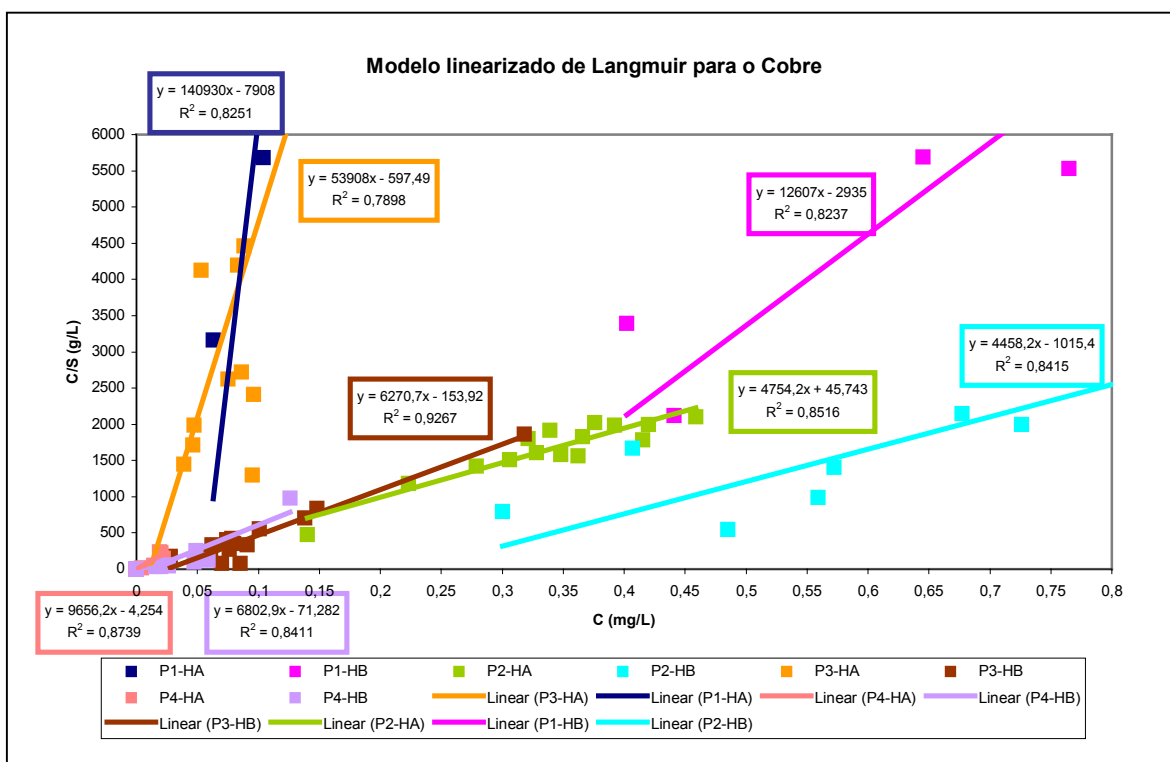


Figura 7.4 – Ajuste dos dados experimentais com o modelo linearizado de Langmuir para o Cu, em todas as amostras.

Com relação ao cádmio, é preciso lembrar que ambas as soluções com que se trabalhou tinham concentração inferior a um ppm, o que poderia responder o fato de este não ter sido detectado no horizonte B relativo ao ponto 2, enquanto que no horizonte A desse mesmo ponto houve apenas três registros de sua presença, os quais foram desconsiderados em razão da baixa representatividade. Nos outros casos, o modelo de Langmuir se ajustou relativamente bem para as amostras P1 – HA, P3 – HA e não tão bem, porém melhor que os outros, para as amostras P3 – HB e P4 – HA, conforme se vê na figura 7.5.

Para as amostras P1 – HB e P4 – HB, o melhor ajuste ocorreu com o emprego do modelo de isoterma linear (figura 7.6), como pode eventualmente acontecer quando se trabalha com baixas concentrações. Nestes dois casos, entretanto, a interpretação dos dados obtidos (todos no Anexo 2), assim como do gráfico a seguir, conduz à conclusão de que esses horizontes especificamente têm capacidade muito limitada de reter cádmio em comparação aos outros dois metais, uma vez que as soluções iniciais empregadas em P1 e P4 continham respectivamente 0,12 e 0,09 ppm de cádmio, contra 2,14 e 1,17 ppm de cobre e 2,33 e 1,24 ppm de zinco.

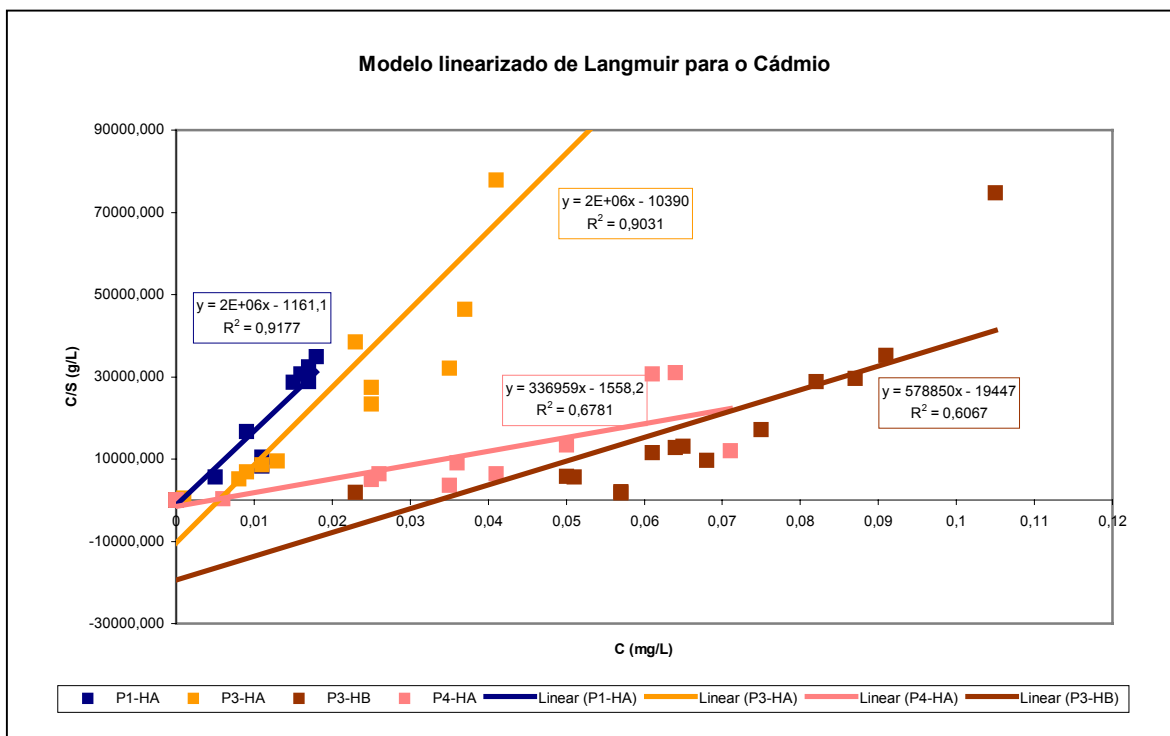


Figura 7.5 – Ajuste dos dados experimentais com o modelo linearizado de Langmuir para o Cd, nas amostras P1-HA, P3-HA, P3-HB e P4-HA.

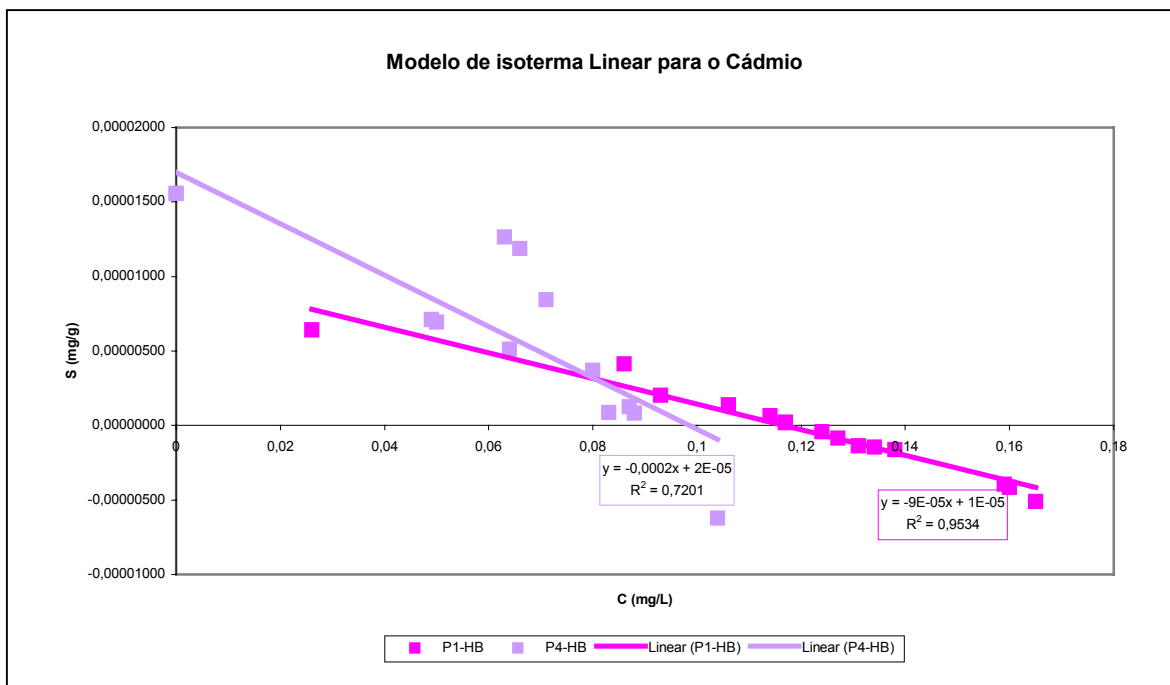


Figura 7.6 – Ajuste dos dados experimentais com o modelo de isoterma linear para o Cd, nas amostras P1-HB, P4-HB.

De qualquer forma, pode-se deduzir que, tal como ocorreu com o cobre, os horizontes A analisados demonstraram maior capacidade de reter este outro metal do que os respectivos horizontes B.

No caso do zinco, este praticamente só foi detectado nas amostras relativas aos pontos 1 e 2, em ambos os horizontes. Naquelas correspondentes aos horizontes A e B dos pontos 3 e 4, não se detectou zinco de modo significativo, de forma que qualquer tentativa de aplicar esses resultados em algum modelo não seria justificável. Para as anteriores, o modelo de Langmuir novamente se enquadrava melhor, conforme pode ser visto a seguir, na figura 7.7, apesar de para o horizonte B tanto do ponto 1 como do ponto 2 ter apresentado apenas um ajuste razoável.

Para as amostras do ponto 4, a solução também continha zinco, da mesma forma como para os outros metais, ou seja, numa proporção inferior a da solução utilizada para as outras amostras, como foi mostrado no capítulo anterior. Contudo, nos horizontes do ponto 3, os quais tiveram em quase todos os seus efluentes zinco incapaz de ser detectado, a solução continha aproximadamente o dobro desse metal do que a utilizada em P4. Como nem a CTC, nem o teor de matéria orgânica ou os argilominerais constituintes nesse solo diferem significativamente do anterior, é difícil responder o que pode ter causado este comportamento semelhante em ambos, com o uso de soluções ligeiramente diferentes, uma vez que nos outros pontos se detectou zinco nos efluentes, proveniente da mesma solução usada em P3.

O que se pode observar dessa discussão é que todos os horizontes, de modo geral, aparentam ter menor capacidade de manter o cobre retido do que o cádmio ou o zinco, à exceção, de P1 – HB e P4 – HB, em que parece ter havido inclusive dessorção do cádmio nas amostras, revelando uma provável incapacidade desses horizontes sorverem este metal, mesmo em baixa concentração.

Entre o cádmio e o zinco é possível que esse último tenha mais susceptibilidade de ser retido nos solos em questão, já que não foi detectado significativamente em quatro amostras, contra duas de cádmio, e considerando a maior concentração do mesmo em solução do que o outro. A análise desses solos antes de serem contaminados, apresentada no capítulo anterior, revela que já havia zinco nos mesmos, enquanto que dos outros metais pouco foi observado. Isso de fato corrobora com os presentes dados experimentais, apontando para a preferência por zinco em detrimento de cádmio ou cobre nesses solos.

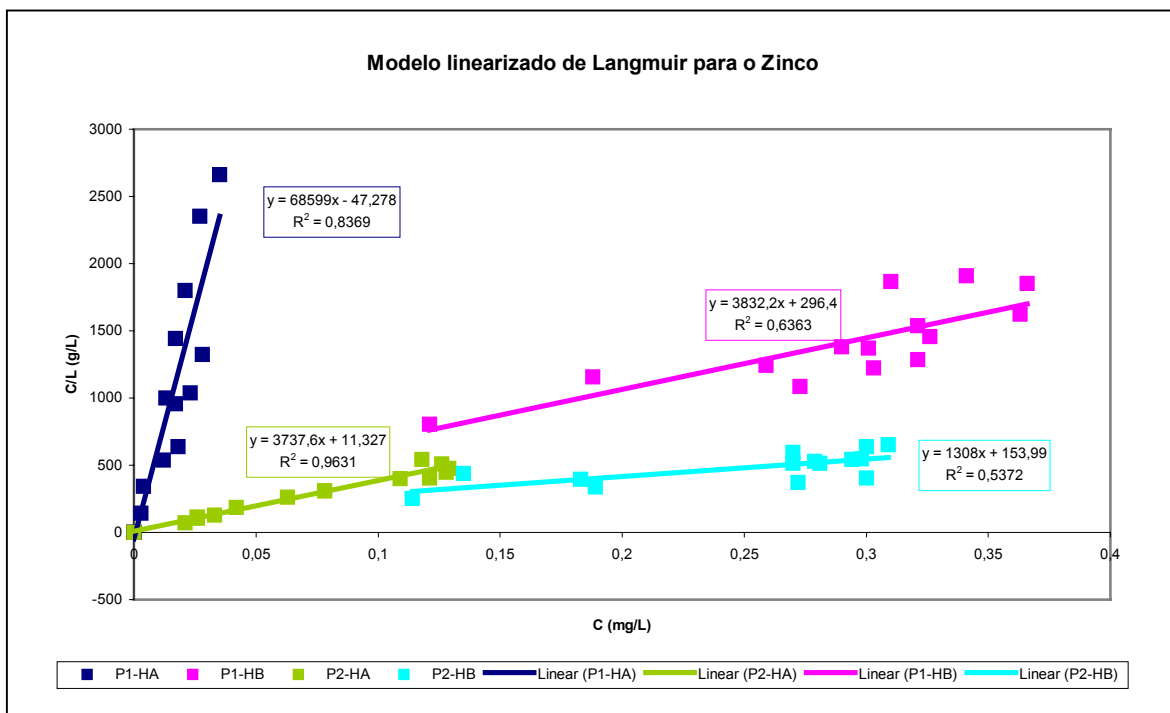


Figura 7.7 – Ajuste dos dados experimentais com o modelo linearizado de Langmuir para o Zn, nas amostras P1-HA, P1-HB, P2-HA e P2-HB.

Por fim, o dado que já era esperado é que em todos os casos os horizontes A se mostraram mais capazes de reter qualquer um dos metais do que os respectivos horizontes B, em função de suas características naturais, como maiores teores de matéria orgânica e capacidade de troca catiônica.

8 – CONCLUSÕES

Os resultados das análises da concentração dos metais nas amostras do material efluente das colunas levam a dedução de que, em razão da baixa presença destes em solução, tais elementos permanecem essencialmente retidos nos solos estudados, mesmo com as informações obtidas no estudo indicando que os horizontes analisados têm, em maioria, sua capacidade de retenção desses elementos significativamente reduzida.

Os dados obtidos com elemento Cu, o qual apresentou um caráter mais homogêneo nesse estudo, permitem concluir que em todas as seqüências da encosta estudada, os horizontes A retiveram maiores concentrações de contaminante. Esse fato pode ser explicado pela presença mais elevada de matéria orgânica nos mesmos. Os dados referentes aos horizontes A dos pontos 1 e 3 deixam bem claro este fato, já que são esses os pontos que possuem maior teor de matéria orgânica e que apresentaram capacidade consideravelmente maior de reter o cobre do que os respectivos horizontes B.

Conforme se buscou deixar claro ao longo do texto, as concentrações dos contaminantes tratadas neste trabalho, representativas do teor presente na aplicação de fertilizantes na região, são baixas e, como os dados experimentais indicam, os solos não esgotaram totalmente sua capacidade de sorção em função disso. Entre um período e outro de aplicação dos fertilizantes, então, parte dos metais deve ficar retida nos solos e apenas com sucessivas aplicações os horizontes estudados não seriam mais capazes de reter esses elementos. Viu-se além disso que, para os outros metais em geral (zinco e cádmio), o horizonte mais superficial, A, também é aquele que mais retém os contaminantes utilizados nesse estudo.

Por sua vez, as informações de Garcia (2005), relativas ao monitoramento da precipitação e erosão numa parcela situada na mesma área de estudos, durante os anos de 1997, 1998, 1999 e 2000 apontam perdas de solo de 322 t/ha, 258 t/ha, 146 t/ha e 142 t/ha por ano, respectivamente. Tais valores são muito altos e levam a crer que, se os metais permanecem retidos nestes horizontes superficiais, há grande possibilidade de os primeiros serem carregados juntamente com estes últimos, os quais são captados por rios e, dessa forma, contribuem com o aporte desses elementos nas águas superficiais da região.

Este acentuado processo erosivo desloca materiais das vertentes mais íngremes para as de menor declividade, onde o lençol freático é mais superficial. Dessa forma, ao longo de sucessivas aplicações de fertilizantes, sem o manejo adequado, pode-se provocar a contaminação desse lençol.

Como sugestão, propõe-se realizar um estudo de contaminação nas áreas receptoras de material originado em razão dos processos erosivos ocorrentes na vertente estudada e verificar os mecanismos de transporte de contaminantes nestes locais.

9 – REFERÊNCIAS

ALAMINO, R. C. J. **A influência da bentonita nos mecanismos de sorção de íons metálicos em solos residuais**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Geologia da UFRJ. 2004. 146p.

_____. **Estudo da interação da matéria orgânica com íons metálicos e sua influência nos parâmetros de transporte de contaminantes em solos**. Monografia de Graduação, Departamento de Geologia da UFRJ. 2002. 71p.

AZEVEDO, I. C. D., NASCENTES, C. R., AZEVEDO, R. F., MATOS, A. T. e GUIMARÃES, L. M. Coeficiente de dispersão hidrodinâmica e fator de retardamento de metais pesados em solo residual compactado. **Solos e Rochas**, 26 (3). 2003. p. 229-249.

BARNES, G. E. **Soil mechanics: principles and practice**. London: Macmillan Press, 1995.

BEAR, J. **Dynamics of fluids in porous media**. New York: American Elsevier Publishing Company, 1972. 764 p.

BORGES, A. F. **Avaliação dos mecanismos de transporte de hexaclorociclohexano (HCH) no solo da cidade dos meninos, Duque de Caxias, RJ**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil da PUC-Rio. 1996. 205p.

BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. **Journal of Colloid and Interface Science**, 277. 2004. p.1-18.

BROWNLOW, A. H. **Geochemistry**. 2nd ed – New Jersey: Prentice Hall, 1996. 580p.

CAPUTO, H. P. **Mecânica dos solos e suas aplicações**. 6^a ed – Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 1988.

CHRISTIAN, G. D. e FELDMAN, J. J. **Atomic absorption spectroscopy: applications in agriculture, biology and medicine**. New York: Wiley-Interscience, 1979.

CUNHA, F. G., MACHADO, G. J., CAVALCANTI, E. M. e RAMOS, A. J. A. **Levantamento geoquímico do Estado do Rio de Janeiro**. Brasília: CPRM, 2000. 42p.

DANTAS, M. E. **Geomorfologia do Estado do Rio de Janeiro**. Brasília: CPRM, 2000.

DEMUELENAERE, R. G. A. **Caracterização de propriedades de transporte de metais pesados em solos residuais do Rio de Janeiro**. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Civil da PUC-Rio. 2004. 106p.

DRM – Departamento de Recursos Minerais. **Projeto Carta Geológica do Estado do Rio de Janeiro**. Folha Itaipava – Relatório Final, 1981. 177p.

EMBRAPA – CNPS. **Manual de métodos de análise de solo**. 2ª ed rev. atual. Rio de Janeiro, 1997. 212 p.

EMBRAPA – CNPS. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: Embrapa, 1999. 412p.

EVERS, G. Practical solutions for the treatment of polluted groundwater. *In*: **NATO/CCMS Pilot Study Phase III. Evaluation of demonstrated and emerging technologies for the treatment of contaminated land and groundwater – Special session on treatment walls and permeable reactive barriers**. EPA 542-R-98-003. 1998. p.22-29.

FAURE, G. **Principles and applications of geochemistry**. 2nd ed – New Jersey: Prentice Hall, 1998. 600p.

FEITOSA, F. A. C. e MANUEL FILHO J. (Ed). **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**. Fortaleza: CPRM, LABHID-UFPE, 1997. 391p.

FETTER, C. W. **Applied hydrogeology**. 4th ed – New Jersey: Prentice Hall, 2001. 598p.

_____. **Contaminant hydrogeology**. 2nd ed – New Jersey: Prentice Hall, 1999. 500p.

FIGUEIREDO, B. R. **Minérios e ambiente**. Campinas: Editora da Unicamp, 2000.

GARCIA, S. F. **Erosão dos solos e alteração da microestrutura de um Latossolo Vermelho-Amarelo submetido a diferentes tratamentos em uma estação experimental (Petrópolis – RJ)**. Dissertação de Mestrado. UFRJ. PPGG. 2005. 157 p.

GUERRA, A. J. T. e CUNHA, S. B. (ed.). **Geomorfologia: uma atualização de bases e conceitos**. 3^a ed – Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 1998.

GUSMÃO, A. D. **Uso de barreiras reativas na remediação de aquíferos contaminados**. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Civil da PUC-Rio. 1999. 251p.

JUMIKIS, A. R. **Soil mechanics**. New York: Robert E. Krieger Publishing Company, 1984. 563p.

KARLSON, P. **Kurzes Lehrbuch der Biochemie für Mediziner und Naturwissenschaftler**. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1967. p.453-456.

KORETSKY, C. The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems: a geochemist's perspective. **Journal of Hydrology**, 230. 2000. p.127-171.

KOSSON, D. S., VAN DER SLOOT, H. A., SANCHEZ, F. e GARRABRANTS, A. C. An integrated framework for evaluating leaching in waste management and utilization of secondary materials. **Environ. Eng. Sci.**, Vol. 19, n° 3. 2002. p. 159-179.

LEEDER, M. R. **Sedimentology and sedimentary basins: from turbulence to tectonics**. Blackwell Science, 1999. 592p.

MANOEL FILHO, J. Contaminação das águas subterrâneas. *In*: F. A. C. Feitosa e J. Manuel Filho (Ed). **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**. Fortaleza: CPRM, LABHID-UFPE, 1997. p.109-132.

MARTIN-GARIN, A., GAUDET, J. P., CHARLET, L. e VITART, X. A dynamic study of the sorption and the transport process of cadmium in calcareous sandy soils. **Waste Management**, 22. 2002. p.201-207.

MENDONÇA, R. M. G. **Transporte e retenção de ânions em solo tropical residual saprolítico do Estado do Rio de Janeiro**. Dissertação de Mestrado, COPPE-UFRJ. 2000. 185p.

MOREIRA, F. R. e MOREIRA, J. A cinética do chumbo no organismo humano e sua importância para a saúde. **Ciência & Saúde Coletiva**, 9(1). 2004. p.167-181.

NICHOLSON, F. A., SMITH, S. R., ALLOWAY, B. J., CARLTON-SMITH, C. e CHAMBERS, B. J. An inventory of heavy metal inputs to agricultural soils in England and Wales. **The Science of the Total Environment**, 311. 2003. p.205-219.

OLIVEIRA, A. M. S. e BRITO, S. N. A. (Ed). **Geologia de engenharia**. São Paulo: Associação Brasileira de Geologia de Engenharia, 1998. 587p.

OLIVEIRA, R. C. **Avaliação do movimento de cádmio, chumbo e zinco em solo tratado com resíduo-calcário**. Dissertação de Mestrado, UFLA. 2003. 94p.

PINTO, C. S. **Curso básico de mecânica dos solos em 16 aulas**. 2ª ed – São Paulo: Oficina de Textos, 2002.

POLIVANOV, H. **Apostila de pedologia**. Departamento de Geologia da UFRJ, Rio de Janeiro. 2003.

ROMAN, T. R. S. Toxicidade do cádmio no homem. **HB Científica**, Vol. 9, nº 1. 2002.

SHRIVER, D. F. e ATKINS, P. W. **Química inorgânica**. M. A. Gomes (trad.). 3ª ed – Porto Alegre: Bookman, 2003.

SILVA, A. S. **Mobilidade de metais pesados em uma topossequência em Petrópolis – RJ**. Tese de Doutorado, PPGL / UFRJ, Rio de Janeiro, 2005 (no prelo).

_____. **Comportamento físico e erosão dos solos em uma topossequência em Correias (Petrópolis-RJ)**. Dissertação de Mestrado, UFRJ/PPGG. 1997. 63p.

SILVA, L. C. e CUNHA, H. C. S. (Orgs.) **Geologia do Estado do Rio de Janeiro: texto explicativo do mapa geológico do Estado do Rio de Janeiro**. 2ª ed – Brasília: CPRM, 2001.

SIPOS, P., NÉMETH, T., MOHAI, I. e DÓDONY, I. Effect of soil composition on adsorption of lead as reflected by a study on natural forest soil profile. **Geoderma**. 2004. 12p.

THORNTON, I. Geochemistry and mineral nutrition of agricultural livestock and wildlife. **Applied Geochemistry**, 17. 2002. p.1017-1028.

TRESSOLDI, M. e CONSONI, A. J. Disposição de resíduos. *In*: **Geologia de engenharia**, A. M. S. Oliveira e S. N. A. Brito (Ed), São Paulo: Associação Brasileira de Geologia de Engenharia, 1998. p.343-360.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Estimating risk from contaminants contained in agricultural fertilizers**, Draft Report. EPA 68-W-98-0085. 1999. 159p.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Groundwater issue: Behavior of metals in soils**. EPA 540/S-92/018. 1992. 25p.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Removal of synthetic organic chemicals (SOCs) by adsorptive media**. Draft Report. 2000. 41p.

WHO – World Health Organization. **Guidelines for drinking water quality**. 2nd ed – Vol. 1, Geneva, 1993.

YONG, R. N. e WARKENTIN, B. P. **Introduction to soil behavior**. New York: The Macmillan Company, 1966.

ANEXO 1

Algumas relações importantes

Peso de sólidos:

$$P_s = \frac{P_u}{1 + \left(\frac{w}{100} \right)}$$

Volume de sólidos (seco):

$$V_s = \frac{P_s}{G \times \rho_A} \rightarrow \frac{P_s}{V_v} = \frac{G \times \rho_A}{e}$$

Volume de vazios:

$$V_{\text{total}} = V_s + V_v \rightarrow V_v = V_{\text{total}} - V_s$$

Porosidade:

$$\eta = \frac{V_v}{V_{\text{total}}}$$

Índice de vazios:

$$e = \frac{V_v}{V_s} \rightarrow V_s = \frac{V_v}{e}$$

Umidade:

$$w = \frac{P_A}{P_s}$$

Grau de saturação:

$$S = \frac{G \times w}{e}$$

Condutividade hidráulica:

$$k = \frac{Q}{A \times i}$$

Peso específico:

$$\gamma = \left(\frac{P_U}{V_{\text{total}}} \right) \times g$$

Massa específica real:

$$\rho = \frac{P_s}{V_s}$$

Densidade dos sólidos

$$G = \frac{\rho_{\text{material}}}{\rho_{\text{água}}}$$

onde

V_s – volume de sólidos (L^3)

V_v – volume de vazios (L^3)

P_A – peso da água presente (M)

P_s – peso seco da amostra (peso de sólidos) (M)

G – densidade dos sólidos (adimensional)

Q – vazão (L^3/T)

A – área da seção transversal do corpo de prova (L^2)

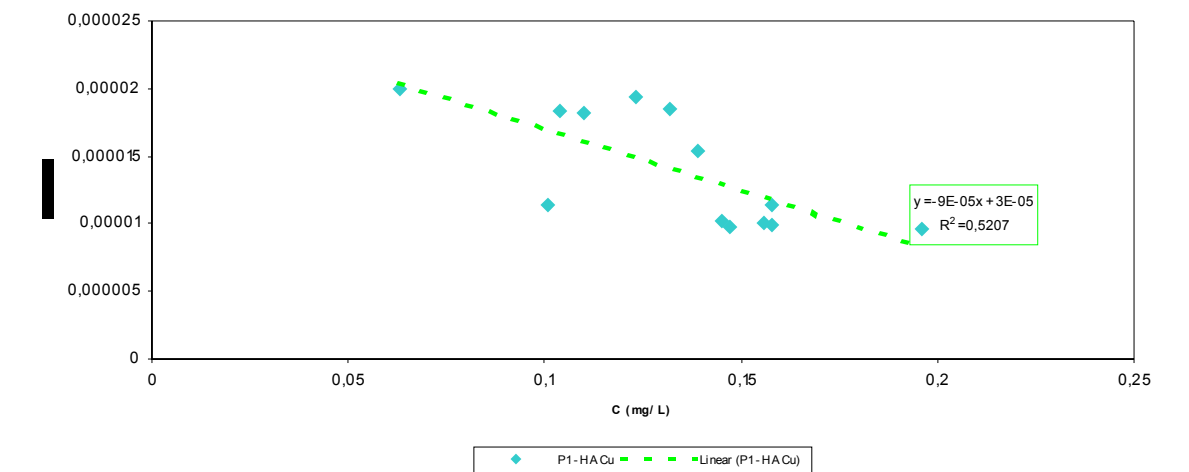
i – gradiente hidráulico (M/M)

g – aceleração da gravidade (L/T^2)

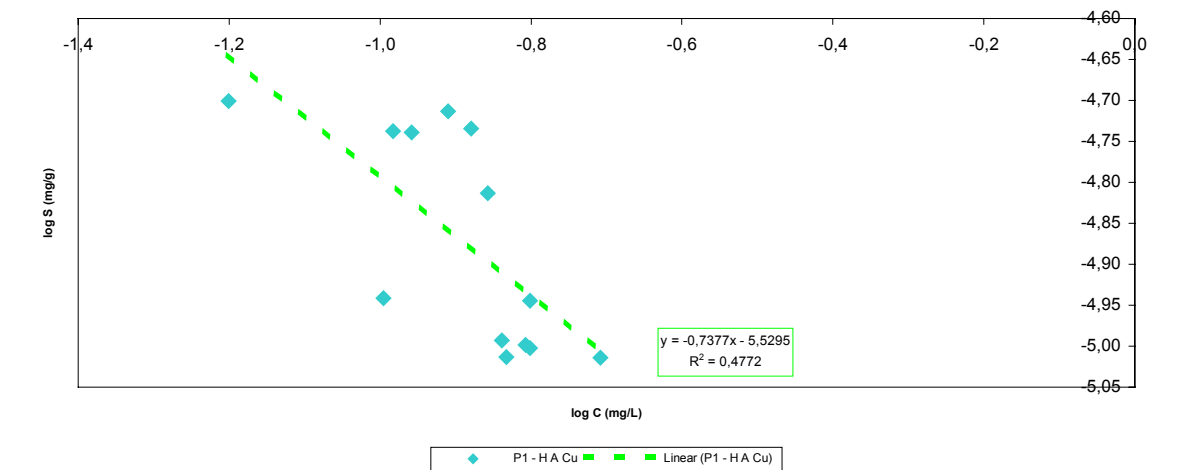
ρ_A – massa específica da água = $1,0 \text{ g/cm}^3$

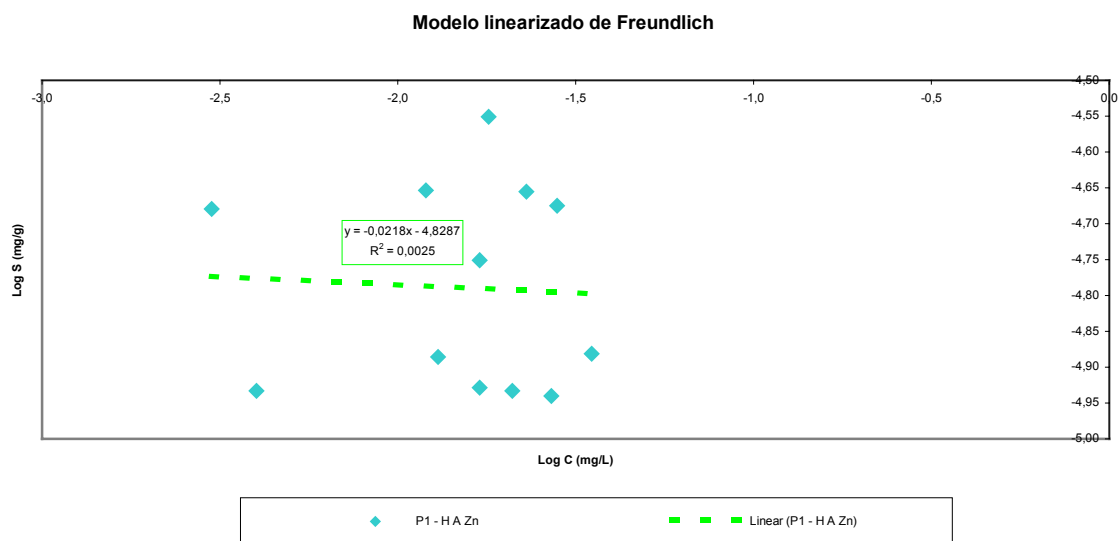
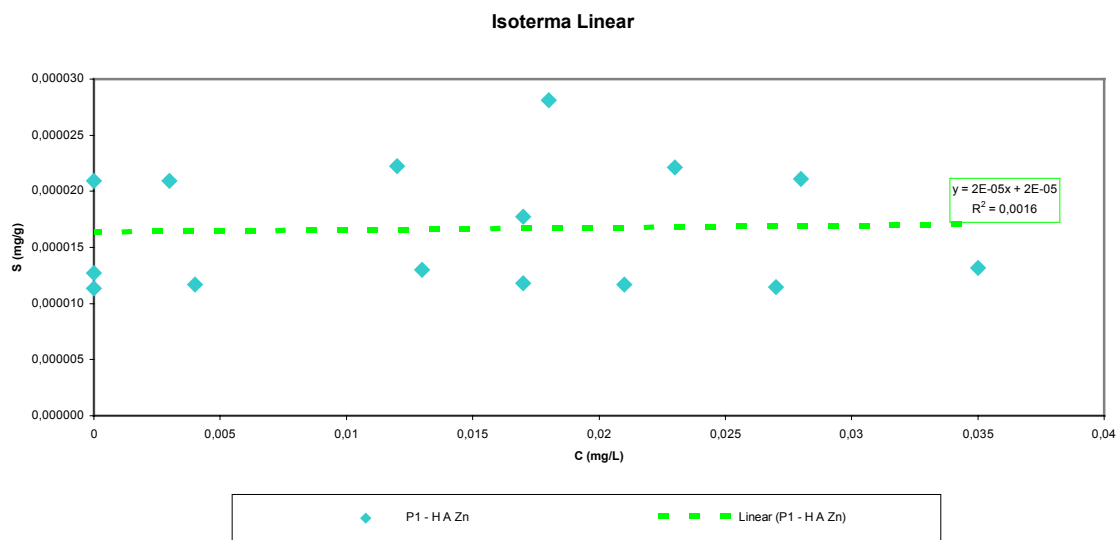
a) Modelos gráficos linearizados descartados

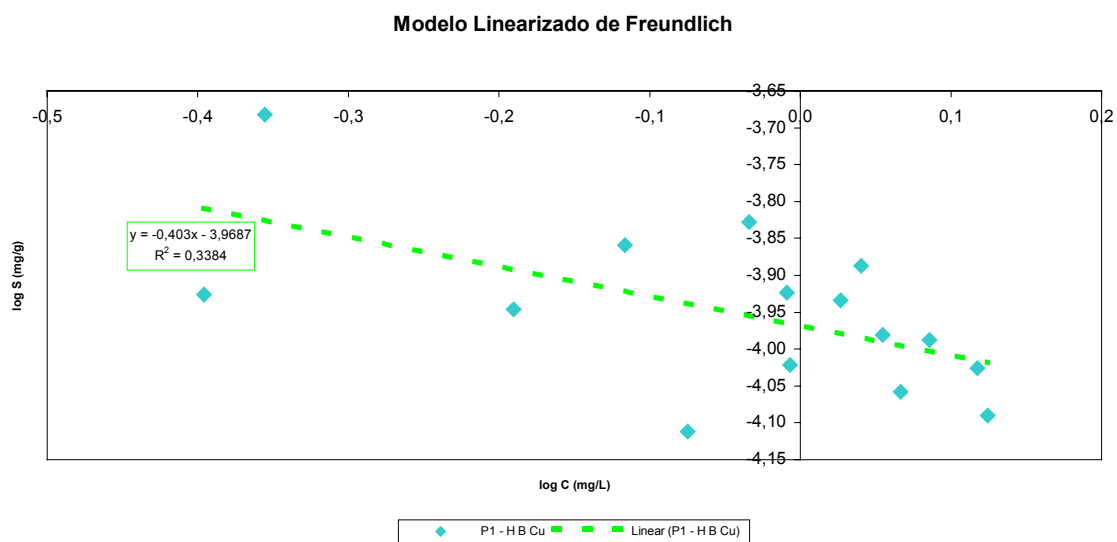
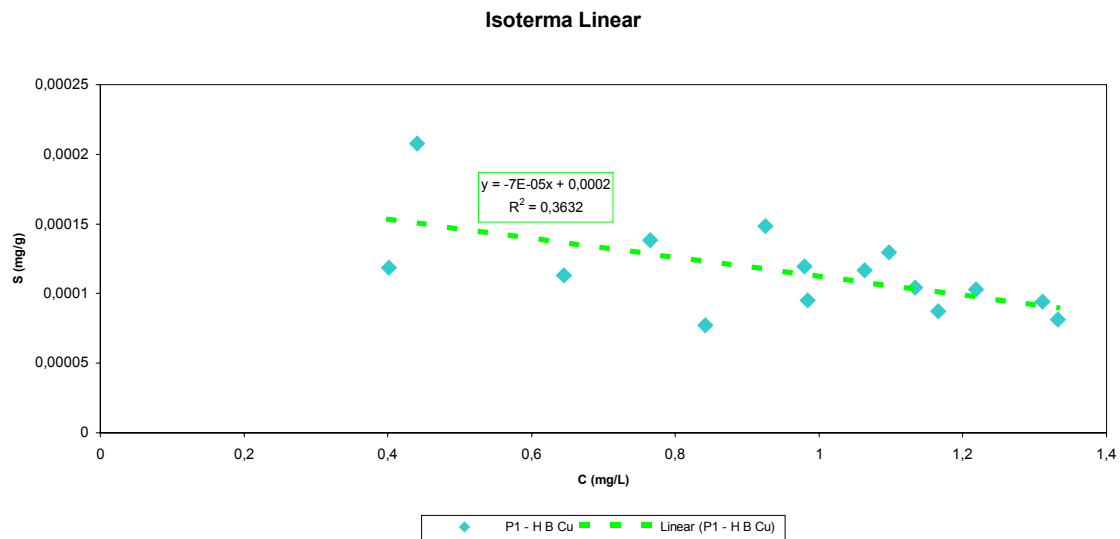
Isoterma Linear



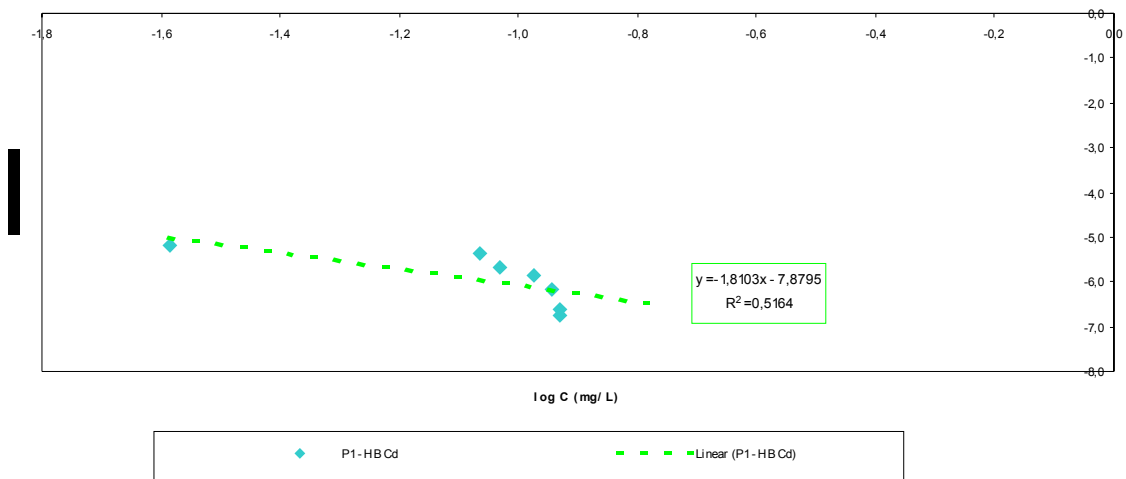
Modelo Linearizado de Freundlich



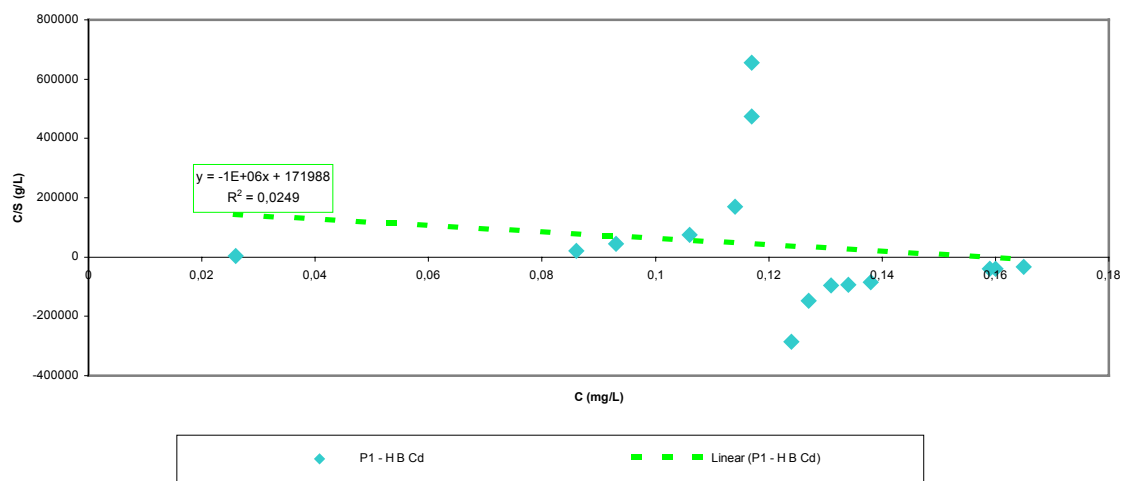


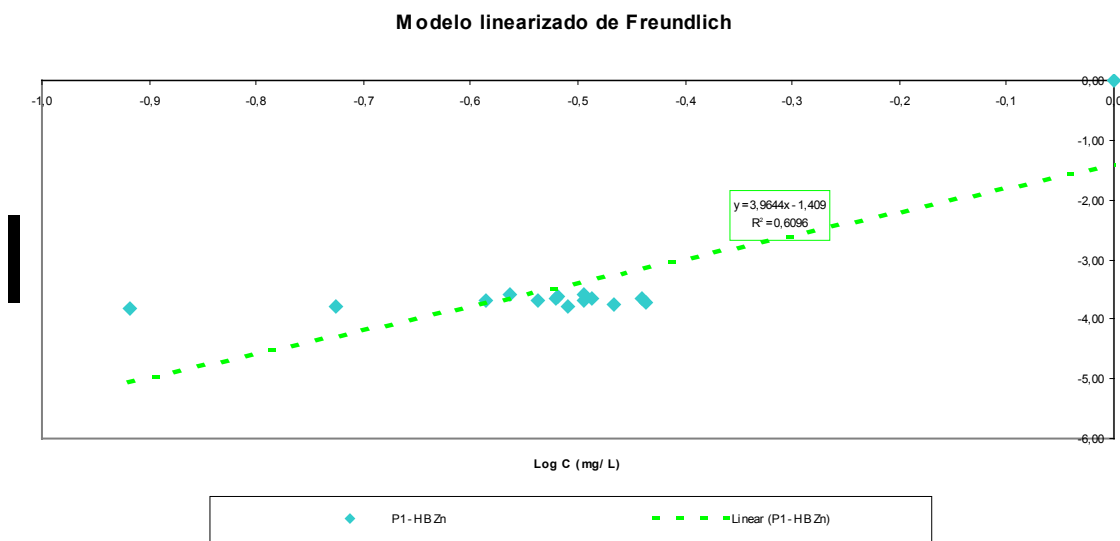
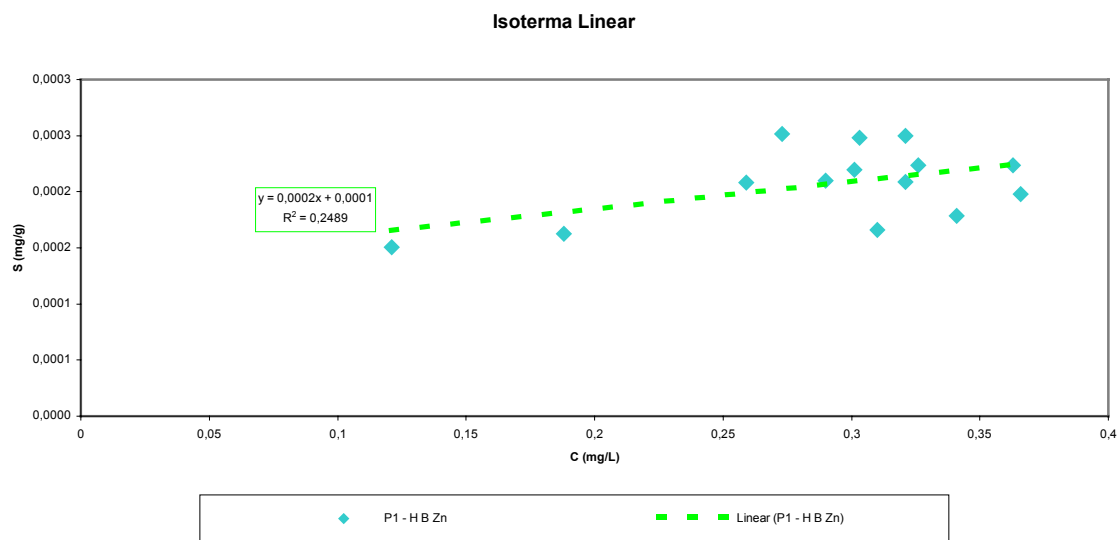


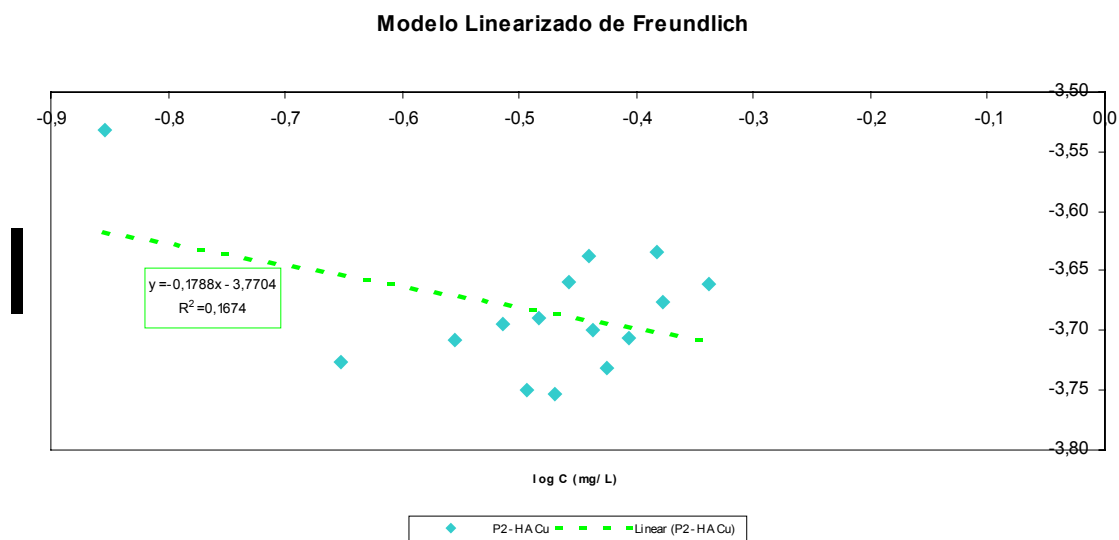
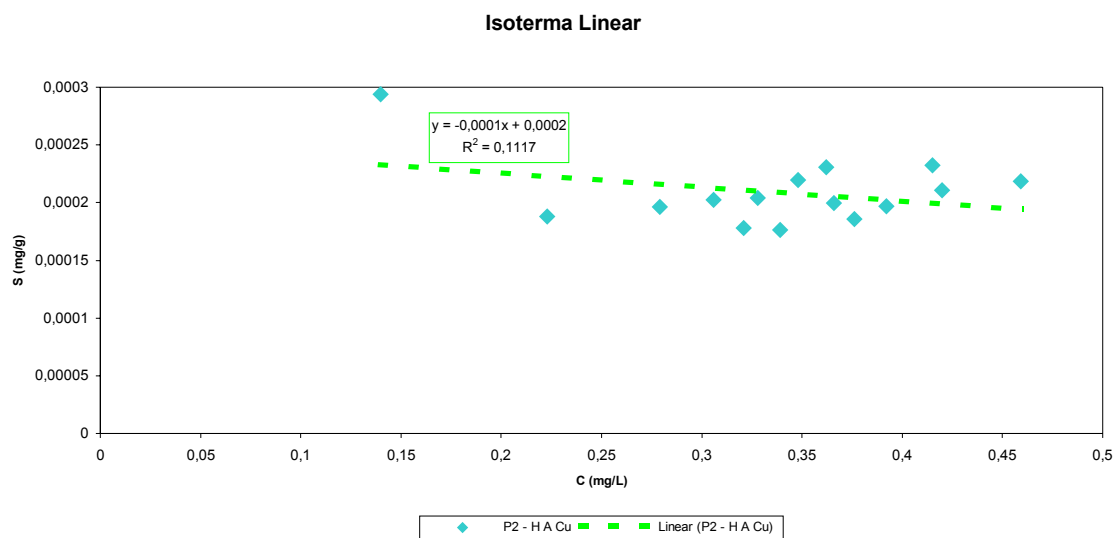
Modelo Linearizado de Freundlich

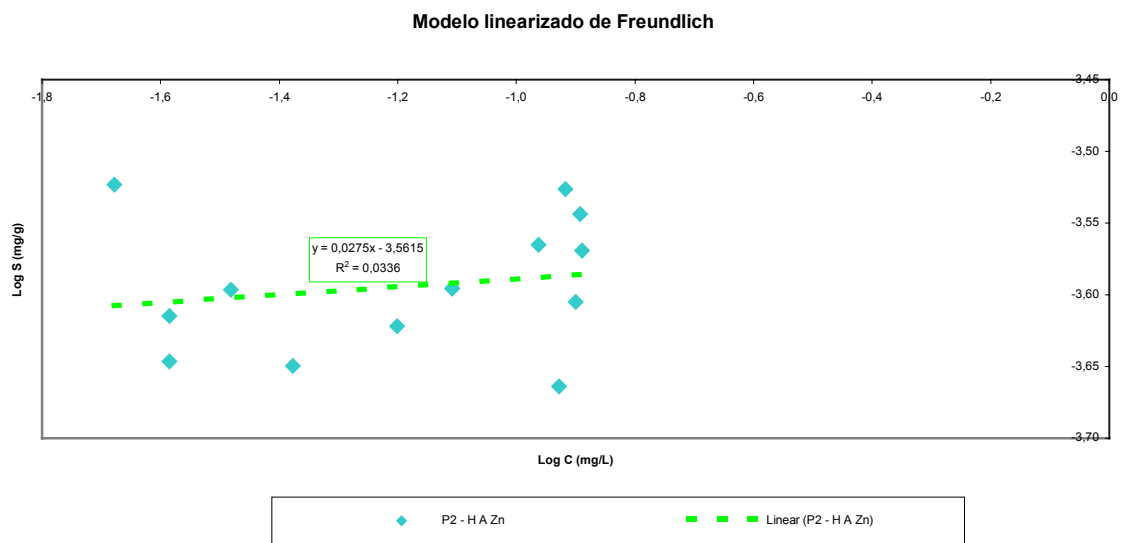
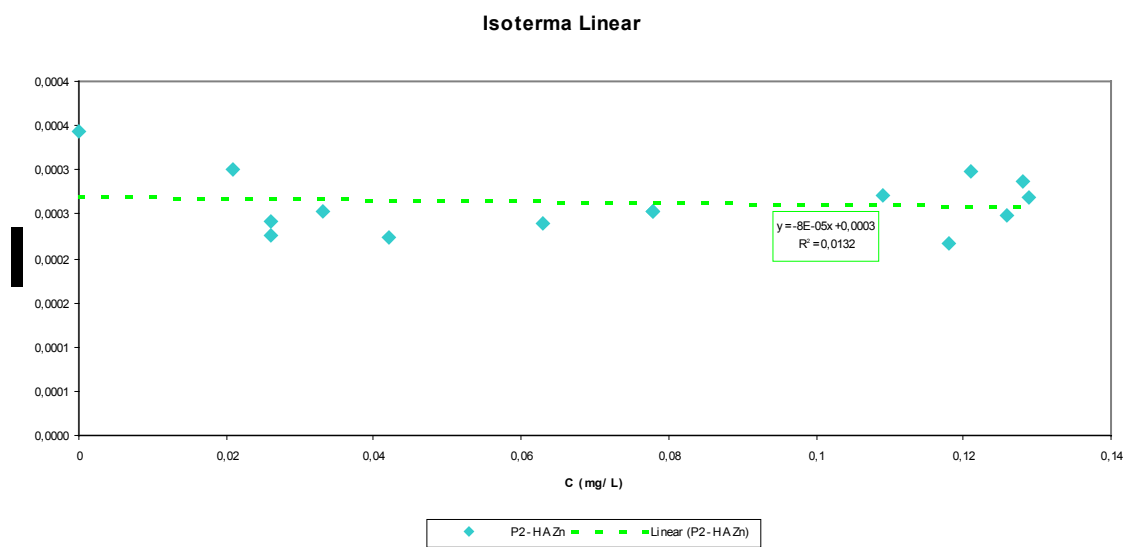


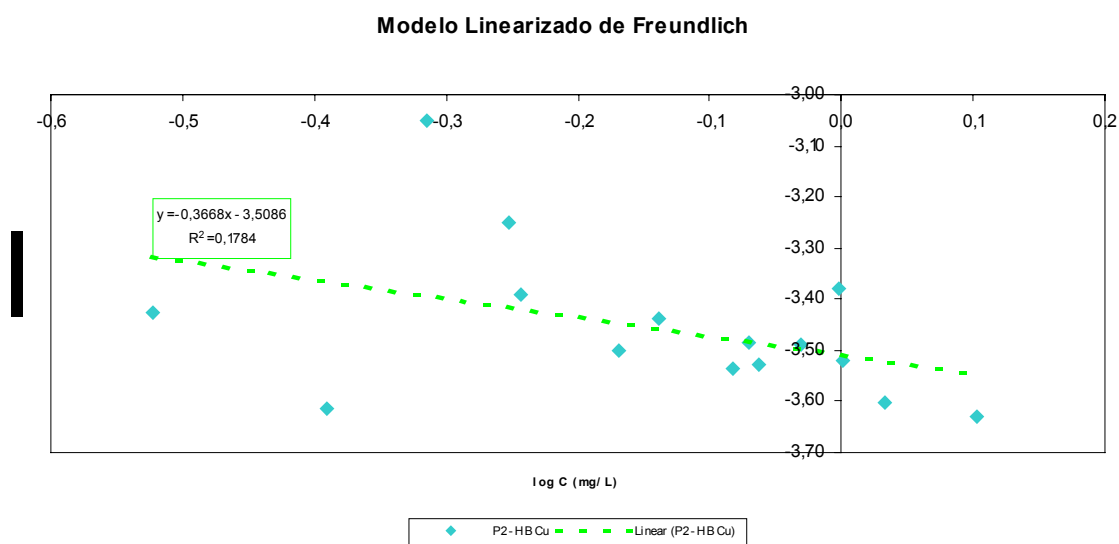
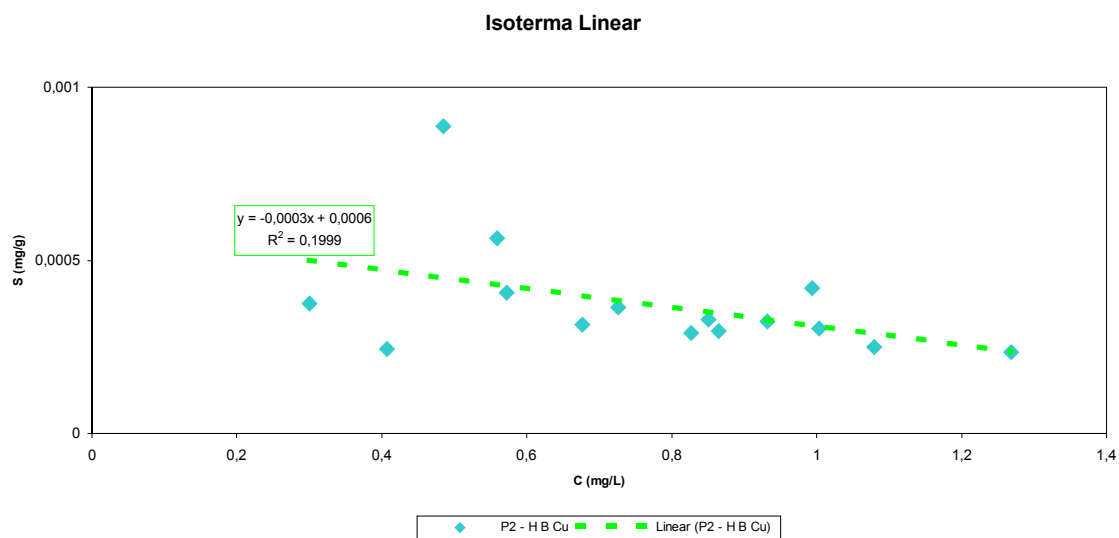
Modelo Linearizado de Langmuir

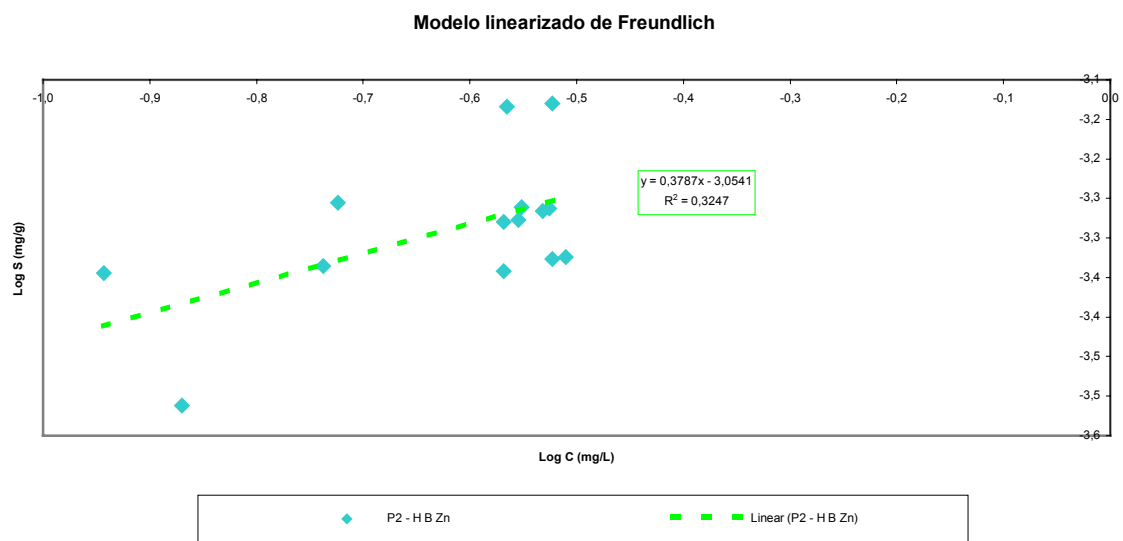
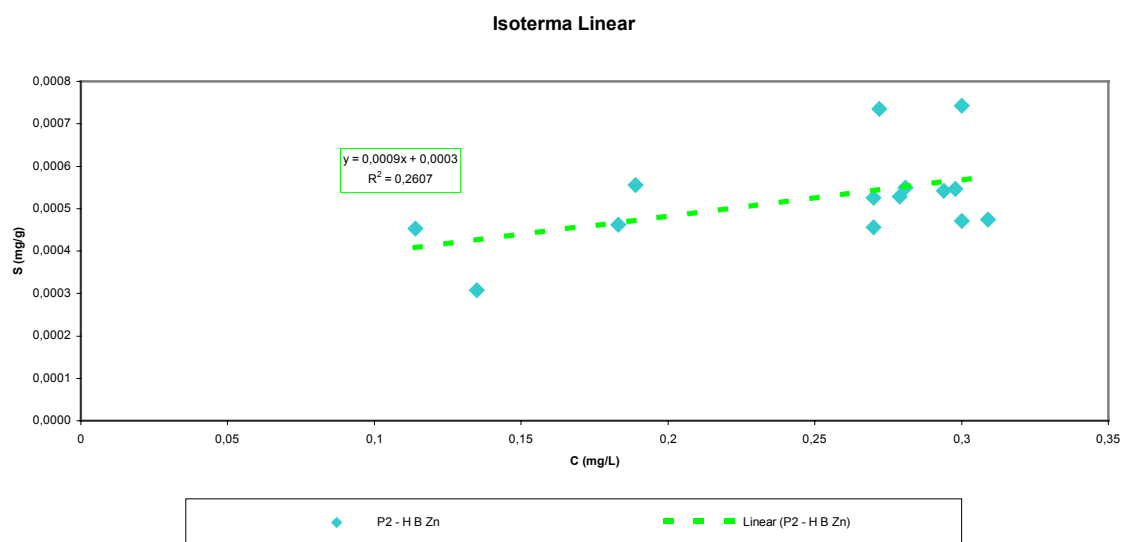


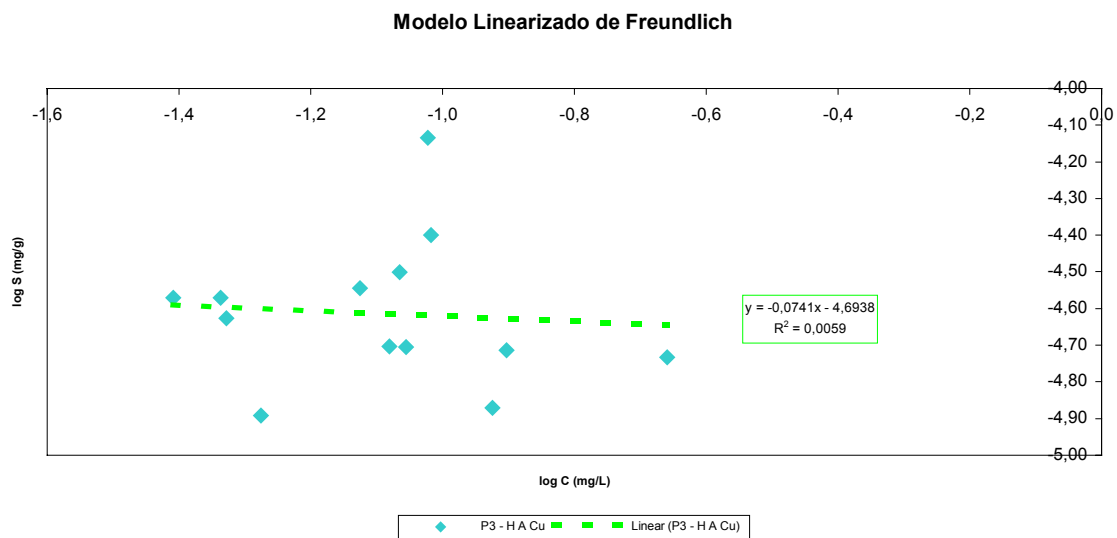
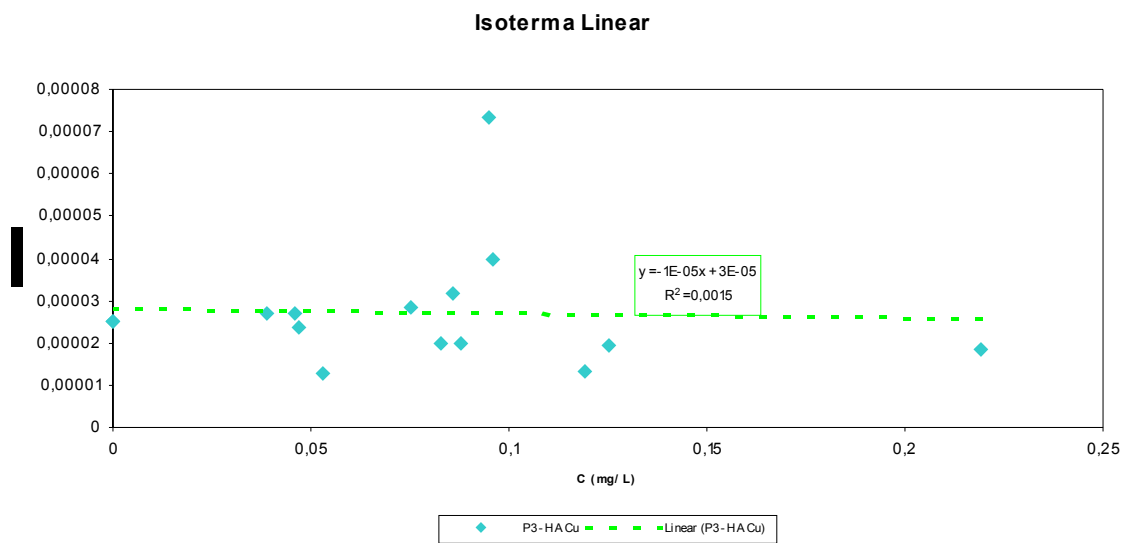


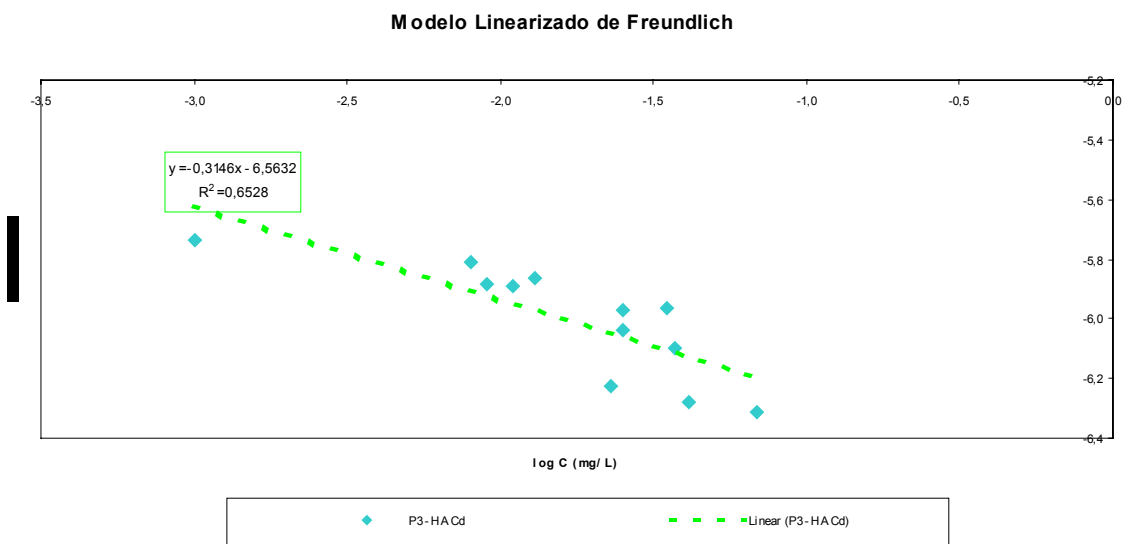
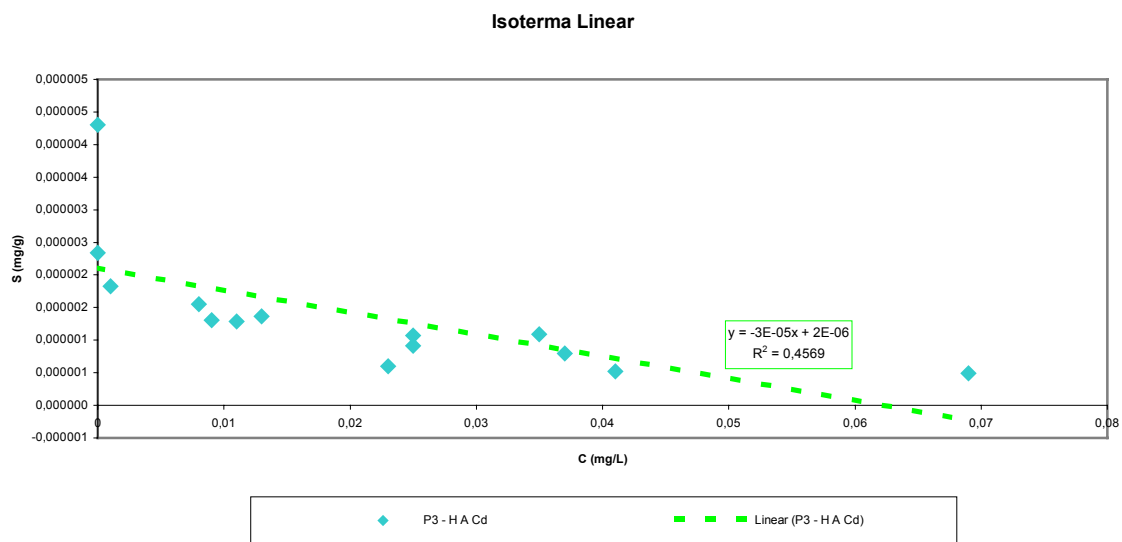


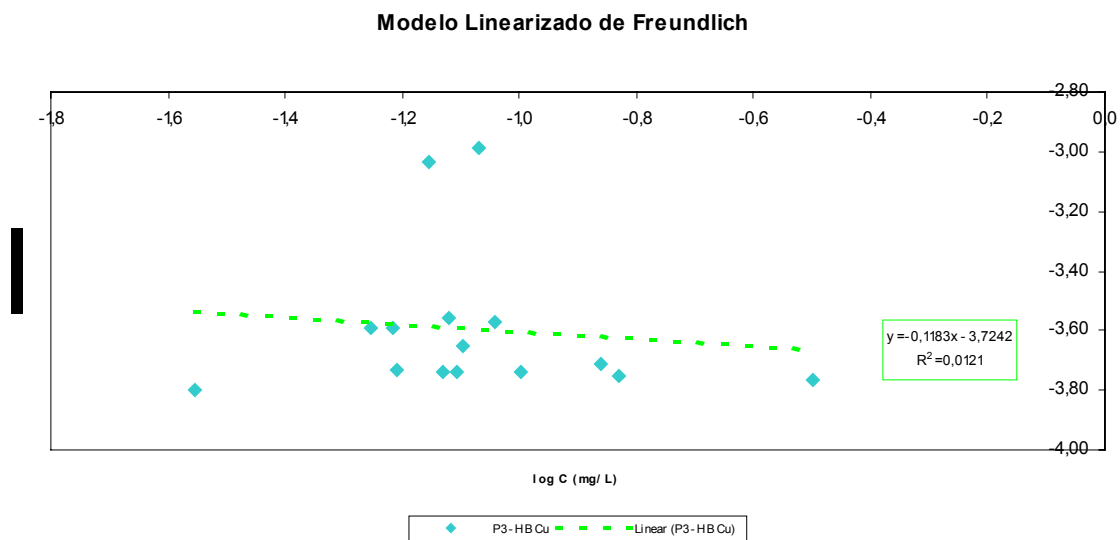
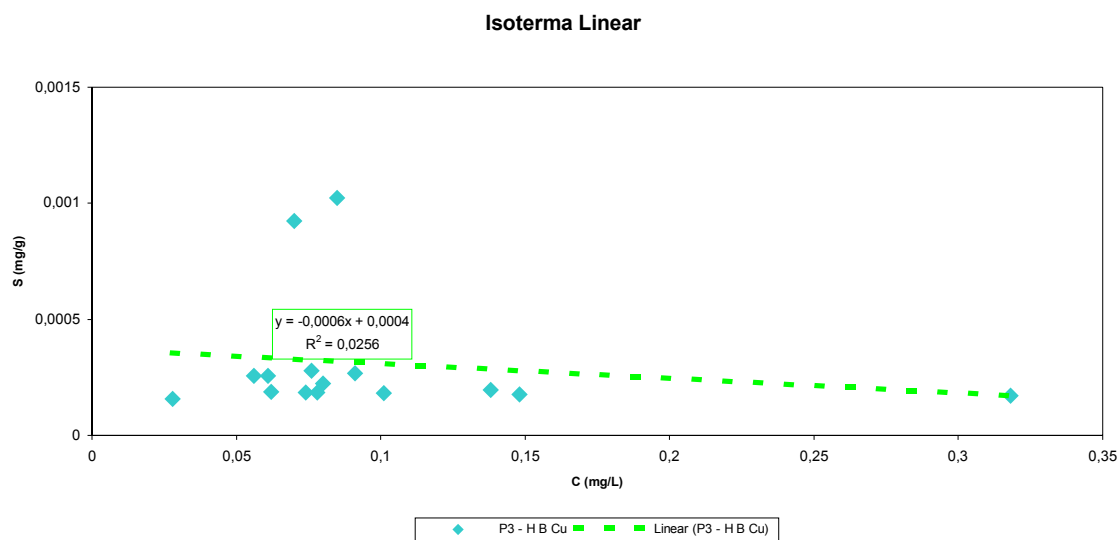


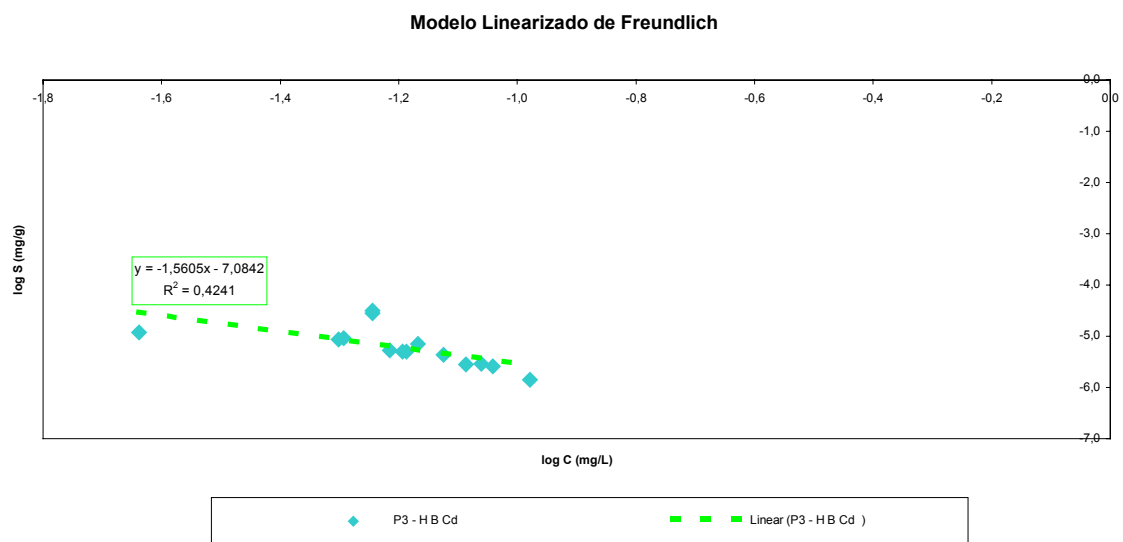
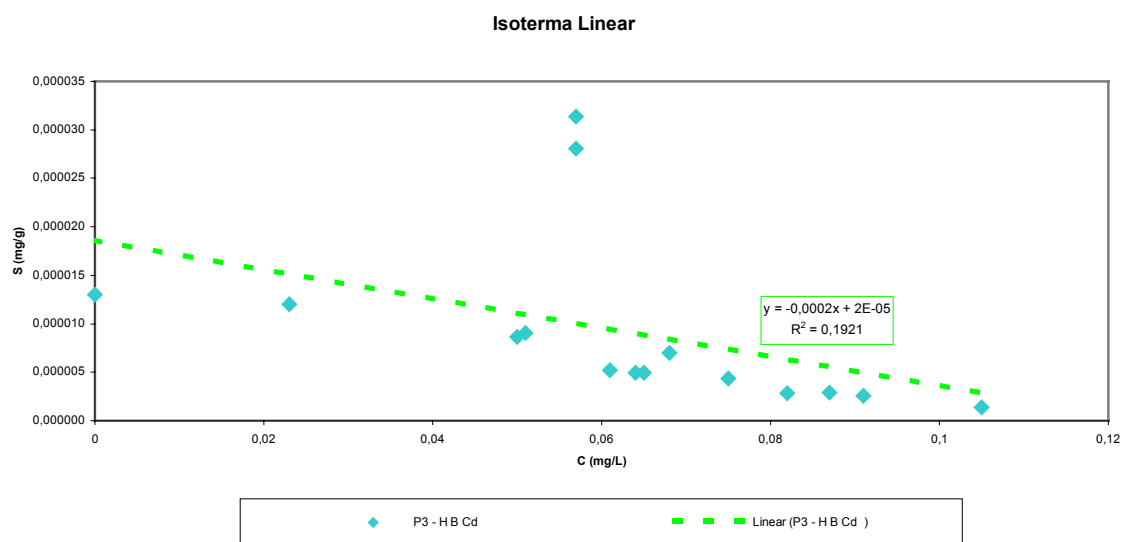












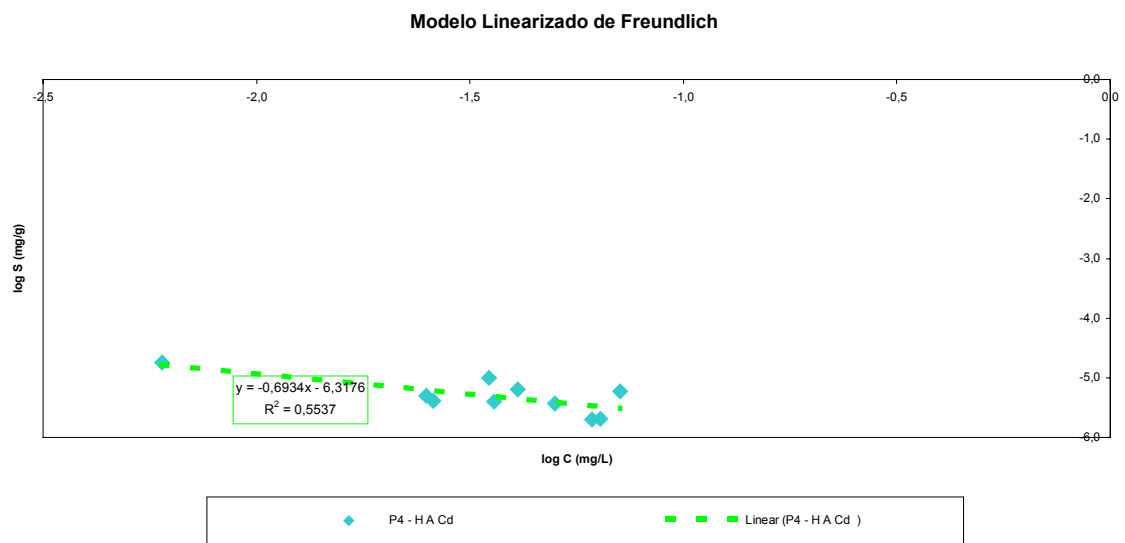
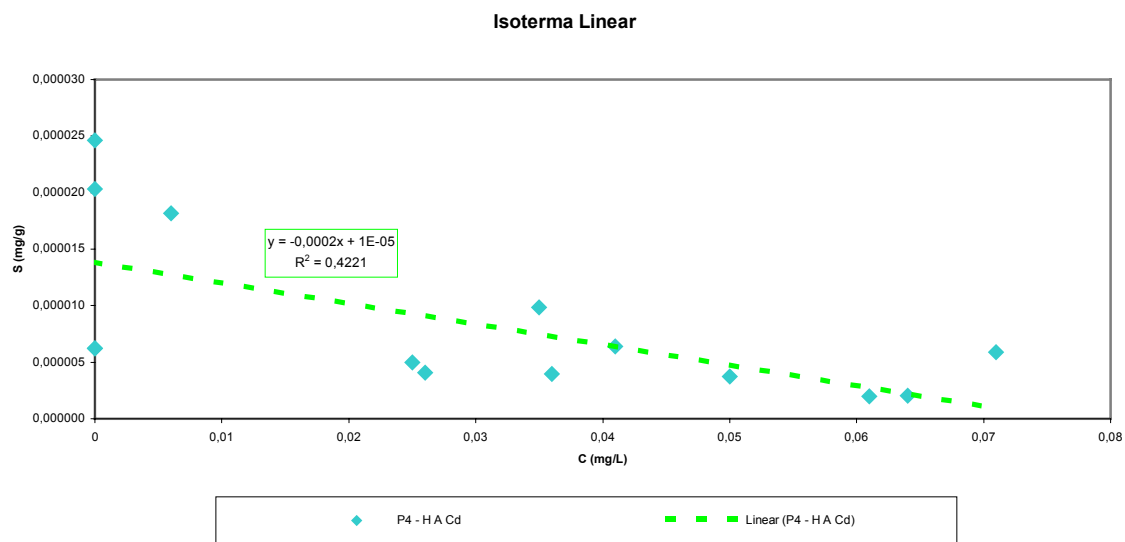
Scatter plot showing the relationship between S (mg/g) and C (mg/L) for P4 - HA Cu. The plot includes a linear regression line with the equation $y = -0,002x + 0,0002$ and $R^2 = 0,0527$.

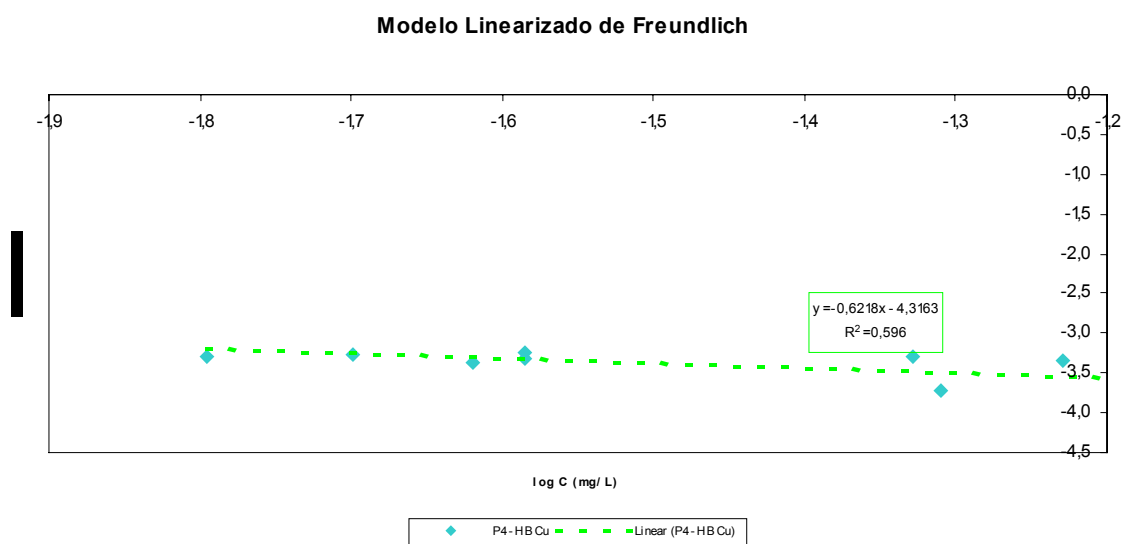
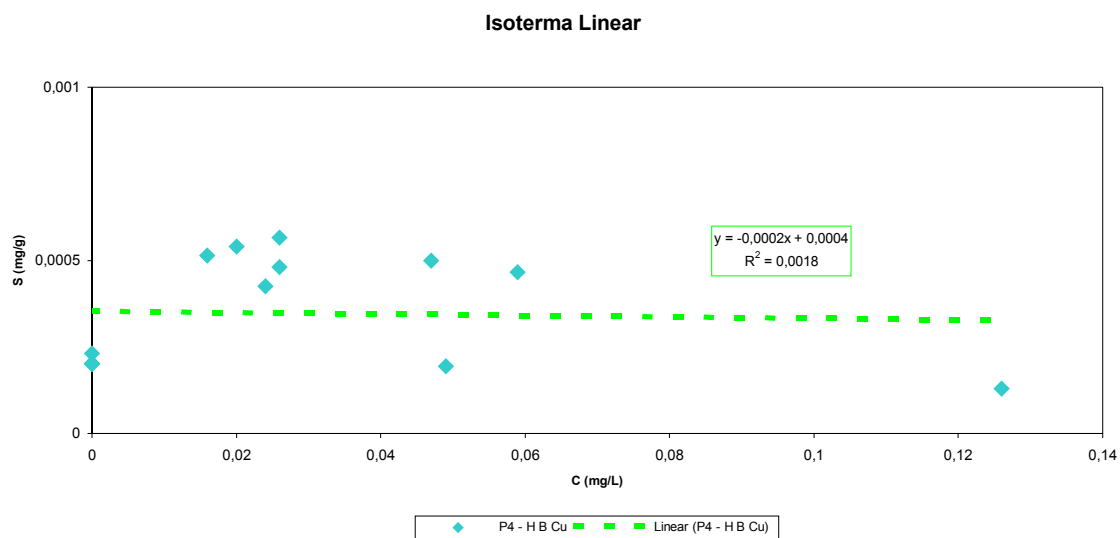
The x-axis represents C (mg/L) and ranges from 0 to 0,025. The y-axis represents S (mg/g) and ranges from 0 to 0,00035.

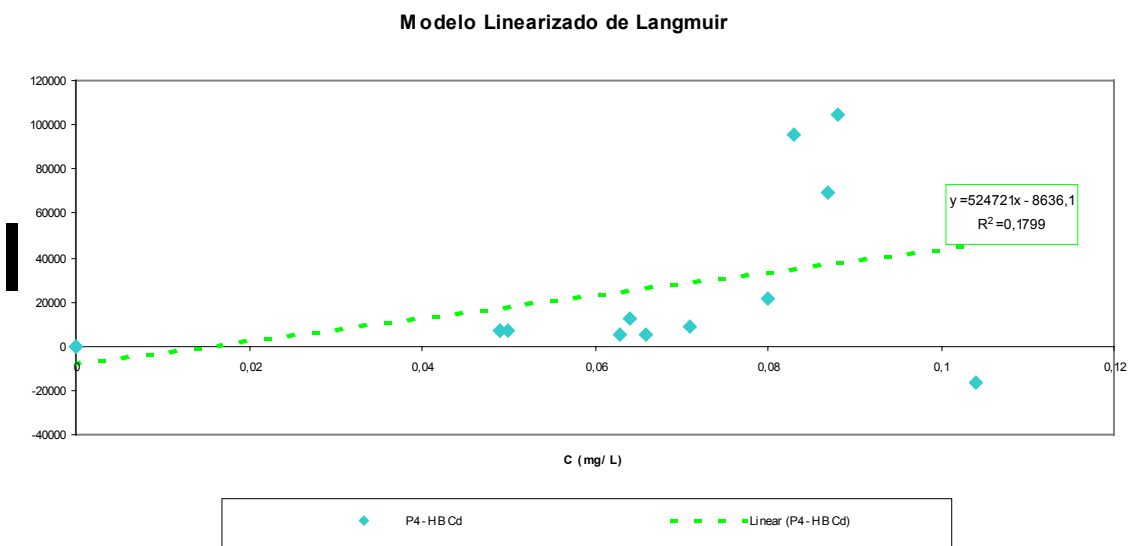
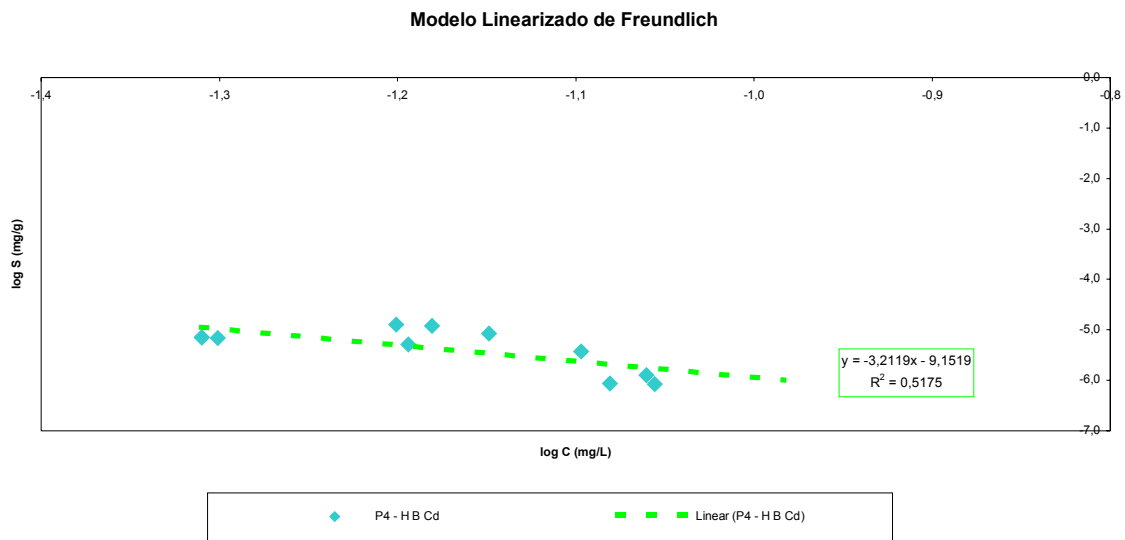
The legend indicates the data series: P4 - HA Cu (blue diamonds) and Linear (P4 - HA Cu) (solid red line).

Scatter plot showing the relationship between $\log S$ (mg/g) on the y-axis and $\log C$ (mg/L) on the x-axis for the sample P4 - H A Cu. The data points are represented by blue diamonds, and a green dashed line indicates the linear regression fit. The regression equation is $y = -0,4539x - 4,7212$ and the coefficient of determination is $R^2 = 0,3703$.

$\log C$ (mg/L)	$\log S$ (mg/g)
-2,45	-3,65
-1,85	-3,55
-1,70	-3,80
-1,65	-4,05
-1,65	-4,08
-1,75	-4,10







b) Planilhas geradas para a preparação dos modelos de isotermas

PARÂMETROS - ENSAIO DE COLUNA - Amostra P1 Horizonte A (coluna 5)														
Cobre	Medidas Realizadas			LINEAR			FREUNDLICH			LANGMUIR				
	C (mg/L)	S (mg/g)	K _d (a)	K _d (b)	r ²	log C	log S	N (a)	log K (b)	K	r ²	C/S (g/L)	1/β (a)	1/αβ (b)
1	0,174	0,00002393	0,000	0,000	0,521	-0,759	-4,621	-0,738	-5,529	0,000	0,477	7271,899	140929,733	-7908,038
2	0,147	0,00000970				-0,833	-5,013					15150,681		
3	0,158	0,00000995				-0,801	-5,002					15885,984		
4	0,145	0,00001016				-0,839	-4,993					14270,910		
5	0,156	0,00001003				-0,807	-4,999					15553,017		
6	0,196	0,00000968				-0,708	-5,014					20242,943		
7	0	0,00001170				-	-4,932					0,000		
8	0,101	0,00001145				-0,996	-4,941					8818,168		
9	0,158	0,00001136				-0,801	-4,945					13913,215		
10	0,139	0,00001536				-0,857	-4,814					9048,557		
11	0,123	0,00001934				-0,910	-4,714					6360,990		
12	0,063	0,00001991				-1,201	-4,701					3163,950		
13	0,132	0,00001842				-0,879	-4,735					7164,891		
14	0,104	0,00001830				-0,983	-4,738					5683,421		
15	0,11	0,00001824				-0,959	-4,739					6029,078		
Cádmio														
1	0,011	0,00000133	0,000	0,000	0,317	-1,959	-5,877	-0,460	-7,049	0,000	0,208	8291,790	1798437,874	-1161,142
2	0,009	0,00000054				-2,046	-6,267					16654,886		
3	0,016	0,00000052				-1,796	-6,282					30658,247		
4	0,017	0,00000052				-1,770	-6,280					32406,958		
5	0,018	0,00000052				-1,745	-6,288					34906,318		
6	0,015	0,00000052				-1,824	-6,282					28682,420		
7	0	0,00000066				-	-6,183					0,000		
8	0	0,00000067				-	-6,171					0,000		

Todos os dados grafados em vermelho são outliers, pontos localizados completamente isolados dos demais, e foram desconsiderados para os ajustes na regressão.

PARÂMETROS - ENSAIO DE COLUNA - Amostra P1 Horizonte B (coluna 6)																		
	Medidas Realizadas			LINEAR			FREUNDLICH					LANGMUIR						
	C (mg/L)	S (mg/g)	K _d (a)	K _d (b)	r ²	log C	log S	N (a)	log K (b)	K	r ²	C/S (g/L)	1/β (a)	1/αβ (b)	β	α	r ²	
Cobre																		
1	0,402	0,00011850	0,000	0,000	0,363	-0,396	-3,926	-0,403	-3,969	0,000	0,338	3392,431	12607,184	-2934,954	0,000	-4,296	0,824	
2	0,645	0,00011326				-0,190	-3,946					5695,027						
3	0,842	0,00007726				-0,075	-4,112					10898,081						
4	0,984	0,00009508				-0,007	-4,022					10349,014						
5	1,166	0,00008749				0,067	-4,058					13327,135						
6	1,332	0,00008132				0,125	-4,090					16378,918						
7	0,765	0,00013839				-0,116	-3,859					5527,784						
8	0,98	0,00011926				-0,009	-3,923					8217,123						
9	1,134	0,00010452				0,055	-3,981					10849,735						
10	1,063	0,00011656				0,027	-3,933					9119,959						
11	1,218	0,00010278				0,086	-3,988					11850,985						
12	1,311	0,00009420				0,118	-4,026					13916,633						
13	0,441	0,00020778				-0,356	-3,682					2122,472						
14	0,925	0,00014859				-0,034	-3,828					6225,329						
15	1,097	0,00012981				0,040	-3,887					8450,838						
Cádmio																		
1	0,026	0,00000641	0,000	0,000	0,953	-1,585	-5,193	-1,810	-7,880	0,000	0,516	4056,769	-1087796,847	171987,631	0,000	-6,325	0,025	
2	0,093	0,00000205				-1,032	-5,689					45467,016						
3	0,117	0,00000018				-0,932	-6,748					655205,029						
4	0,117	0,00000025				-0,932	-6,608					474161,534						
5	0,138	-0,000000162				-0,860	-					-85350,053						
6	0,159	-0,00000393				-0,799	-					-40506,514						
7	0,106	0,00000141				-0,975	-5,851					75226,384						
8	0,134	-0,00000144				-0,873	-					-93095,451						
9	0,16	-0,00000416				-0,796	-					-38500,296						
10	0,124	-0,00000043				-0,907	-					-286442,199						

[illegible]

PARÂMETROS - ENSAIO DE COLUNA - Amostra P2 Horizonte A (coluna 7)																	
	Medidas Realizadas			LINEAR		FREUNDLICH					LANGMUIR						
	C (mg/L)	S (mg/g)	K _d (a)		r ²	log C	log S	N (a)	log K (b)	K	r ²	C/S (g/L)	1/β (a)	1/aβ (b)	β	α	r ²
Cobre																	
1	0,223	0,00018784	0,000		0,112	-0,652	-3,726	-0,179	-3,770	0,000	0,167	1187,167	4754,196	45,743	0,000	103,932	0,852
2	0,279	0,00019603				-0,554	-3,708					1423,241					
3	0,306	0,00020217				-0,514	-3,694					1513,557					
4	0,376	0,00018581				-0,425	-3,731					2023,531					
5	0,328	0,00020419				-0,484	-3,690					1606,375					
6	0,366	0,00019990				-0,437	-3,699					1830,875					
7	0,348	0,00021949				-0,458	-3,659					1585,478					
8	0,392	0,00019697				-0,407	-3,706					1990,105					
9	0,42	0,00021067				-0,377	-3,676					1993,609					
10	0,415	0,00023241				-0,382	-3,634					1785,605					
11	0,459	0,00021825				-0,338	-3,661					2103,092					
12	0,362	0,00023084				-0,441	-3,637					1568,159					
13	0,14	0,00029396				-0,854	-3,532					476,251					
14	0,339	0,00017648				-0,470	-3,753					1920,946					
15	0,321	0,00017824				-0,493	-3,749					1800,949					
Cádmio																	
1	0	0,00001176	0,000		0,071	-	-4,930	0,040	-4,818	0,000	0,436	0,000	78512,705	1,099	0,000	71408,501	0,999
2	0	0,00001264				-	-4,898					0,000					
3	0	0,00001323				-	-4,878					0,000					
4	0,004	0,00001222				-2,398	-4,913					327,358					
5	0	0,00001352				-	-4,869					0,000					
6	0,011	0,00001228				-1,959	-4,911					895,566					
7	0,013	0,00001311				-1,886	-4,883					991,925					
8	0	0,00001352				-	-4,869					0,000					
9	0	0,00001470				-	-4,833					0,000					
10	0	0,00001617				-	-4,791					0,000					

[illegible]

PARÂMETROS - ENSAIO DE COLUNA - Amostra P2 Horizonte B (coluna 8)																		
	Medidas Realizadas			LINEAR			FREUNDLICH					LANGMUIR						
	C (mg/L)	S (mg/g)	K _d (a)	(b)	r^2	log C	log S	N (a)	log K (b)	K	r^2	C/S (g/L)	1/β (a)	1/αβ (b)	β	α	r^2	
Cobre																		
1	0,3	0,00037541	0,000	0,001	0,200	-0,523	-3,425	-0,367	-3,509	0,000	0,178	799,116	4458,249	-1015,351	0,000	-4,391	0,842	
2	0,407	0,00024309				-0,390	-3,614					1674,285						
3	0,677	0,00031466				-0,169	-3,502					2151,500						
4	0,827	0,00029022				-0,082	-3,537					2849,607						
5	0,865	0,00029591				-0,063	-3,529					2923,216						
6	1,079	0,00024895				0,033	-3,604					4334,256						
7	0,572	0,00040656				-0,243	-3,391					1406,915						
8	0,726	0,00036423				-0,139	-3,439					1993,252						
9	0,932	0,00032349				-0,031	-3,490					2881,085						
10	0,851	0,00032874				-0,070	-3,483					2588,648						
11	1,003	0,00030254				0,001	-3,519					3315,230						
12	1,268	0,00023425				0,103	-3,630					5412,941						
13	0,485	0,00088638				-0,314	-3,052					547,168						
14	0,559	0,00056450				-0,253	-3,248					990,258						
15	0,994	0,00041892				-0,003	-3,378					2372,744						
Cádmio																		
1	0	0,00002448	-	-	-	-	-4,611	-	-	-	-	0,000	-	-	-	-	-	
2	0	0,00001683				-	-4,774					0,000						
3	0	0,00002581				-	-4,588					0,000						
4	0	0,00002652				-	-4,576					0,000						
5	0	0,00002785				-	-4,555					0,000						
6	0	0,00002816				-	-4,550					0,000						
7	0	0,00003111				-	-4,507					0,000						
8	0	0,00003091				-	-4,510					0,000						
9	0	0,00003213				-	-4,493					0,000						
10	0	0,00003060				-	-4,514					0,000						

[illegible]

PARÂMETROS - ENSAIO DE COLUNA - Amostra P3 Horizonte A (coluna 4)																
Medidas Realizadas				LINEAR			FREUNDLICH					LANGMUIR				
C (mg/L)	S (mg/g)	K _d (a)	(b)	r^2	log C	log S	N (a)	log K (b)	K	r^2	C/S (g/L)	1/β (a)	1/αβ (b)	β	α	r^2
1	0,219	0,00001846	0,000	0,002	-0,660	-4,734	-0,074	-4,694	0,000	0,006	11865,107	53908,052	-597,485	0,00	-90,225	
2	0,088	0,00001972			-1,056	-4,705					4463,343					
3	0,083	0,00001976			-1,081	-4,704					4199,511					
4	0,125	0,00001936			-0,903	-4,713					6456,392					
5	0,119	0,00001346			-0,924	-4,871					8838,804					
6	0,053	0,00001283			-1,276	-4,892					4129,794					
7	0,039	0,00002692			-1,409	-4,570					1448,954					
8	0,046	0,00002683			-1,337	-4,571					1714,736					
9	0,047	0,00002360			-1,328	-4,627					1991,875					
10	0	0,00002522			-	-4,598					0,000					
11	0	0,00002522			-	-4,598					0,000					
12	0,075	0,00002857			-1,125	-4,544					2625,026					
13	0,096	0,00003980			-1,018	-4,400					2411,920					
14	0,095	0,00007336			-1,022	-4,135					1295,056					
15	0,086	0,00003158			-1,066	-4,501					2723,535					

Cádmio																
1	0,11	0,00000010	0,000	0,000	-0,959	-7,017	-0,315	-6,563	0,000	0,653	1144847,407	1894382,753	-10389,515	0,00	-182,336	
2	0,069	0,000000049			-1,161	-6,310					140810,109					
3	0,037	0,000000080			-1,432	-6,098					46395,788					
4	0,025	0,000000091			-1,602	-6,040					27388,694					
5	0,041	0,000000053			-1,387	-6,279					77905,767					
6	0,023	0,000000060			-1,638	-6,224					38559,469					
7	0,035	0,00000109			-1,456	-5,963					32141,438					
8	0,013	0,00000137			-1,886	-5,863					9483,655					
9	0,025	0,00000107			-1,602	-5,970					23342,637					
10	0,009	0,00000131			-2,046	-5,883					6879,358					

[illegible]

PARÂMETROS - ENSAIO DE COLUNA - Amostra P3 Horizonte B (coluna 3)

Medidas Realizadas		LINEAR				FREUNDLICH				LANGMUIR			
C (mg/L)	S (mg/g)	K _d (a)	(b)	r ²	log C	log S	N (a)	log K (b)	K	r ²	C/S (g/L)	1/β (a)	1/aβ (b)
1	0,148	0,00017719	-0,001	0,026	-0,830	-3,752	-0,118	-3,724	0,000	0,012	835,272	6270,726	-153,916
2	0,078	0,00018341			-1,108	-3,737					425,267		
3	0,101	0,00018137			-0,996	-3,741					556,877		
4	0,074	0,00018377			-1,131	-3,736					402,677		
5	0,138	0,00019495			-0,860	-3,710					707,882		
6	0,062	0,00018678			-1,208	-3,729					331,936		
7	0,028	0,00015820			-1,553	-3,801					176,992		
8	0,318	0,00017060			-0,498	-3,768					1864,051		
9	0,076	0,00027829			-1,119	-3,556					273,099		
10	0,08	0,00022374			-1,097	-3,650					357,556		
11	0,061	0,00025695			-1,215	-3,590					237,400		
12	0,056	0,00025757			-1,252	-3,589					217,418		
13	0,091	0,00026859			-1,041	-3,571					338,806		
14	0,085	0,00102363			-1,071	-2,990					83,038		
15	0,07	0,00092257			-1,155	-3,035					75,875		

Cádmio

1	0,064	0,00000498	0,000	0,000	0,192	-1,194	-5,303	-1,560	-7,084	0,000	0,424	12848,353	578849,525	-19446,655	0,000	-29,766	0,607
2	0,061	0,00000525				-1,215	-5,280					11623,404					
3	0,091	0,00000258				-1,041	-5,588					35277,589					
4	0,087	0,00000294				-1,060	-5,532					29638,814					
5	0,075	0,00000438				-1,125	-5,358					17115,694					
6	0,065	0,00000494				-1,187	-5,306					13147,965					
7	0,082	0,00000285				-1,086	-5,546					28808,416					
8	0,105	0,00000140				-0,979	-5,852					74761,353					
9	0,068	0,00000701				-1,167	-5,154					9698,893					
10	0	0,00001303				-	-4,885					0,000					

11	0,023	0,00001199					-1,638	-4,921				1918,498						
12	0,05	0,00000865					-1,301	-5,063				5779,325						
13	0,051	0,00000904					-1,292	-5,044				5638,611						
14	0,057	0,00003138					-1,244	-4,503				1816,359						
15	0,057	0,00002808					-1,244	-4,552				2030,049						
Zinco																		
1	0,023	0,00020521	-0,010	0,000	0,045		-1,638	-3,688	-0,003	-3,692	0,000	0,842	112,081968	4868,746	-0,021	0,000	-234310,121	1,000
2	0,011	0,00020627					-1,959	-3,686					53,327036					
3	0,001	0,00020716					-3,000	-3,684					4,827097					
4	0,004	0,00020690					-2,398	-3,684					19,333291					
5	0	0,00022689					-	-3,644					0,000000					
6	0	0,00020943					-	-3,679					0,000000					
7	0	0,00017453					-	-3,758					0,000000					
8	0	0,00021816					-	-3,661					0,000000					
9	0	0,00031415					-	-3,503					0,000000					
10	0	0,00025307					-	-3,597					0,000000					
11	0	0,00028797					-	-3,541					0,000000					
12	0	0,00028797					-	-3,541					0,000000					
13	0	0,00030543					-	-3,515					0,000000					
14	0	0,00116062					-	-2,935					0,000000					
15	0	0,00103845					-	-2,984					0,000000					

PARÂMETROS - ENSAIO DE COLUNA - Amostra P4 Horizonte A (coluna 2)																	
	Medidas Realizadas			LINEAR			FREUNDLICH					LANGMUIR					
	C (mg/L)	S (mg/g)	K _d (a)	(b)	r^2	log C	log S	N (a)	log K (b)	K	r^2	C/S (g/L)	1/β (a)	1/αβ (b)	β	α	r^2
Cobre																	
1	0,197	0,000006737	-0,002	0,000	0,053	-0,706	-4,172	-0,454	-4,721	0,000	0,370	2924,213	9656,220	-4,254	0,000	-2269,935	0,874
2	0	0,00008101				-	-4,091					0,000					
3	0,019	0,00007969				-1,721	-4,099					238,415					
4	0,02	0,00008768				-1,699	-4,057					228,114					
5	0	0,00008010				-	-4,096					0,000					
6	0	0,00007464				-	-4,127					0,000					
7	0	0,00008556				-	-4,068					0,000					
8	0,02	0,00009125				-1,699	-4,040					219,168					
9	0,02	0,00010736				-1,699	-3,969					186,293					
10	0,014	0,00025001				-1,854	-3,602					55,998					
11	0	0,00026396				-	-3,578					0,000					
12	0	0,00032039				-	-3,494					0,000					
13	0,112	0,00032758				-0,951	-3,485					341,897					
14	0,004	0,00020863				-2,398	-3,681					19,173					
15	0,022	0,00015004				-1,658	-3,824					146,628					
Cádmio																	
1	0,123	-0,00000228	0,000	0,000	0,422	-0,910	-	-0,693	-6,318	0,000	0,554	-53832,777	336959,464	-1558,216	0,000	-216,247	0,678
2	0	0,00000623				-	-5,205					0,000					
3	0	0,00000623				-	-5,205					0,000					
4	0,025	0,00000496				-1,602	-5,305					5044,826					
5	0,061	0,00000199				-1,215	-5,702					30725,205					
6	0,026	0,00000408				-1,585	-5,389					6368,324					
7	0,036	0,00000395				-1,444	-5,404					9116,466					
8	0,064	0,00000206				-1,194	-5,685					31020,735					
9	0,05	0,00000373				-1,301	-5,428					13389,809					
10	0,006	0,00001817				-2,222	-4,741					330,273					

[illegible]

PARÂMETROS - ENSAIO DE COLUNA - Amostra P4 Horizonte B (coluna 1)																		
	Medidas Realizadas			LINEAR			FREUNDLICH					LANGMUIR						
Cobre	C (mg/L)	S (mg/g)	K _d (a)	(b)	r^2	log C	log S	N (a)	log K (b)	K	r^2	C/S (g/L)	1/β (a)	1/αβ (b)	β	α	r^2	
1	0,049	0,00019382	0,000	0,000	0,002	-1,310	-3,713	-0,622	-4,316	0,000	0,596	252,816	6802,902	-71,282	0,000	-95,473	0,841	
2	0	0,00020229				-	-3,694					0,000						
3	0,587	0,00010080				-0,231	-3,997					5823,501						
4	0	0,00020229				-	-3,694					0,000						
5	0	0,00023119				-	-3,636					0,000						
6	0	0,00020229				-	-3,694					0,000						
7	0	0,00020229				-	-3,694					0,000						
8	0,126	0,00012893				-0,900	-3,890					977,266						
9	0,026	0,00048035				-1,585	-3,318					54,127						
10	0,02	0,00053968				-1,699	-3,268					37,059						
11	0,016	0,00051306				-1,796	-3,290					31,186						
12	0,026	0,00056512				-1,585	-3,248					46,008						
13	0,059	0,00046650				-1,229	-3,331					126,474						
14	0,024	0,00042458				-1,620	-3,372					56,526						
15	0,047	0,00049927				-1,328	-3,302					94,137						
Cádmio																		
1	0,171	-0,00001400	0,000	0,000	0,720	-0,767	-	-3,212	-9,152	0,000	0,517	-12210,282	524721,067	-8636,104	0,000	-60,759	0,180	
2	0	0,00001556				-	-4,808					0,000						
3	0	0,00001556				-	-4,808					0,000						
4	0,049	0,00000709				-1,310	-5,149					6912,368						
5	0,064	0,00000514				-1,194	-5,289					12457,454						
6	0,049	0,00000709				-1,310	-5,149					6912,368						
7	0,05	0,00000692				-1,301	-5,160					7229,772						
8	0,083	0,00000086				-1,081	-6,063					96011,378						
9	0,088	0,00000084				-1,056	-6,076					104789,172						
10	0,063	0,00001267				-1,201	-4,897					4972,054						

[illegible]